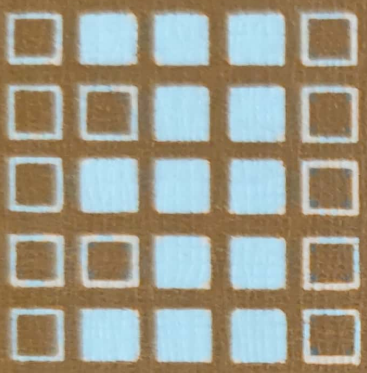
REOLOGIA COMPUȘILOR MACROMOLECULARI



REOLOGIA STĂRII SOLIDE

R. Z. TUDOSE
T. VOLINTIRU
N. ASANDEI
MARIA LUNGU
ECATERINA MERICA
GH. IVAN

Scanned with OKEN Scanner

RADU Z. TUDOSE
TĂNASE VOLINTIRU
NICOLAE ASANDEI

MARIA LUNGU
ECATERINA MERICĂ
GHEORGHE IVAN

REOLOGIA COMPUȘILOR MACROMOLECULARI

REOLOGIA STĂRII SOLIDE

VOLUMUL III

Scanned with OKEN Scanner

CUPRINS

14. REOLOGIA ELASTOMERILOR 5

14.1. Introducere 9
14.2. Proprietăţile reologice ale elastomerilor 9
14.2.1. Viscoelasticitatea elastomerilor şi compoziţiilor acestora 11
14.3. Aspecte termodinamice 17
14.4. Structura moleculară şi proprietăţile reologice 20
14.5. Ecuaţii constitutive pentru elastomeri 28
14.6. Parametri reologici de evaluare a prelucrabilităţii elastomerilor 33
14.7. Reologia vălţuirii elastomerilor 37
14.7.1. Instabilitatea curgerii 38
14.7.2. Ecuaţiile de bază 44
14.7.3. Transpunerea la scară 57
14.8. Reologia malaxării 63
14.8.1. Parametrii practici ai malaxării 67
14.8.2. Comportarea elastomerilor şi compoziţiilor de elastomeri sub acţiunea forţelor mecanice în condiţiile de prelucrare 69
14.8.3. Aspecte reologice ale comportării la prelucrare în sisteme cu un elastomer 71
14.8.4. Aspecte reologice ale comportării la prelucrare în sisteme cu doi elastomeri şi cu doi elastomeri şi o şarjă 74
14.8.5. Analiza curgerii într-un malaxor închis 77
14.8.6. Transpunerea la scară 81
14.9. Reologia extruderii elastomerilor 85
14.9.1. Analiza curgerii la operaţia de extrudere 88
14.9.2. Umflarea după filieră 95
14.10. Injecţia elastomerilor 96

Bibliografie 111

15. REOLOGIA MATERIALELOR PLASTICE 118

15.1. Introducere 118
15.2. Morfologia materialelor plastice 121
15.2.1. Polimeri cu morfologie sticloasă 122
15.2.2. Morfologia polimerilor cristalini 125
15.3. Tranziţii de relaxare 129
15.3.1. Principiul suprapunerii efectelor 132
15.3.1.1. Principiul suprapunerii al lui Boltzmann 132
15.3.1.2. Suprapunerea efectelor timpului şi temperaturii 134

Scanned with OKEN Scanner

15.3.2. Fluajul și relaxarea tensiunilor 140
15.3.2.1. Influența masei moleculare 143
15.3.2.2. Influența copolimerizării și plastifierii asupra fluajului și relaxării tensiunilor 144
15.3.2.3. Influența orientării 145
15.3.2.4. Influența amestecurilor de polimeri, și a copolimerilor bloc și grefați 146
15.3.3. Ecuații Williams—Landel—Ferey (W.L.F.) 147
15.3.4. Dependența tranzițiilor de relaxare, de structura chimică, fizică și de alți factori 152
15.3.4.1. Tranziții de relaxare în polimerii amorfi 152
15.3.4.2. Tranziții de relaxare în polimerii cristalini 165
15.4. Comportarea vîscoelastică neliniară 177
15.4.1. Tratarea empirică a vîscoelasticității neliniare 178
15.4.2. Legile puterii pentru vîscoelasticitatea neliniară 184
15.4.3. Analiza moleculară a comportării vîscoelasticității neliniare 186
15.4.4. Extrapolarea formală a principiului suprapunerii efectelor al lui Boltzmann 190
15.5. Comportarea materialelor plastice la solicitări mari 197
15.5.1. Răspunsul ductil 197
15.5.1.1. Influența presiunii hidrostatice asupra curgerii 204
15.5.1.2. Dependența curgerii de temperatură și viteza de deformare 204
15.5.1.3. Înmuierea și curgerea materialelor plastice amorfe 207
15.5.1.4. Înmuierea și curgerea materialelor plastice cristaline 211
15.5.2. Răspunsul fragil 215
15.6. Ruperea materialelor plastice 218
15.6.1. Comportarea tenace și fragilă în polimeri 219
15.6.2. Factorii care influențează comportarea fragil — ductilă a polimerilor 221
15.6.3. Ruperea fragilă a materialelor plastice 227
Bibliografie 229

14. REOLOGIA ELASTOMERILOR

Polimerii de tip cauciuc, avînd ca reprezentant cauciucul natural, formează o grupă de materiale care se disting prin calitatea remarcabilă de a suporta deformații mari pînă la rupere.

Particularitățile structurale specifice ale acestor polimeri, numiți într-un sens mai larg — elastomeri, au impus și stimulat abordarea a numeroase studii și experimentări.

În principiu, oricare polimer poate fi adus la starea elasticității înalte, însă la temperatura camerei numai polimerii-elastomeri au această comportare caracteristică, reprezentantul de bază — poliizoprenul avînd o temperatură de tranziție vitroasă scăzută.

14.1. INTRODUCERE

Procesele de prelucrare ale elastomerilor, în scopul realizării unor produse cu valoare de întrebuințare în industrie sau ca bunuri de consum s-au practicat încă din secolul trecut, considerîndu-se chiar că originea și începutul prelucrării cauciucului ar fi marcate de masticatorul lui Thomas Hancock (1820).

Cu toate acestea, folosirea reologiei pentru înțelegerea, descrierea și calculul proceselor de curgere, respectiv abordarea științifică a prelucrării elastomerilor, s-a produs cu mult mai tîrziu, în comparație cu procesele de prelucrare ale plastomerilor.

Această situație a fost pusă pe seama faptului că numărul mare de componente ale unei compoziții pe bază de elastomeri a permis ca să se rezolve problemele imediate ale prelucrării prin multitudinea de modificări posibile (de altfel ținute secrete) în asocierea acestora, obținîndu-se rezultatele dorite mai repede pe această cale, decît pe

Scanned with OKEN Scanner

cale științifică; la aceasta mai trebuie adăugat că atenția oamenilor de știință a fost captată mai ales de sinteza elastomerilor, domeniu în care s-au înregistrat rezultate spectaculoase.

În același timp, complexitatea rețetelor ce au ca polimeri de bază elastomerii, complică aspectele reologice, datorită:

— interacțiunii elastomerilor cu componentele active ale amestecurilor;

— degradării mecanochimice, fenomen caracteristic proceselor de prelucrare;

— comportării tixotropice pronunțate;

— caracterului polifazic al unor elastomeri și al tuturor compozițiilor acestora;

— caracteristicilor proceselor de reticulare în general, vulcanizare în special;

— revenirii elastice (memoriei sau elasticității întîrziate);

— domeniilor de temperatură în procesele de prelucrare, care situîndu-se cu 50—100°C sub cele din prelucrarea plastomerilor, presupun valori mari ale viscozității, ceea ce necesită utilaje robuste de prelucrare.

Alte cauze, care au contribuit la întîrzierea abordării din punct de vedere reologic a proceselor tehnologice de prelucrare a elastomerilor, s-au datorat geometriei complicate a zonelor de lucru din utilajele industriale, care au generat:

— caracter complicat liniilor de curent (de curgere) ale particulelor;

— cîmpuri neuniforme de viteze de deformare;

— regim termic nestaționar;

— complicate transformări mecanochimice de structură în timpul prelucrării.

De asemenea, în timpul prelucrării compozițiilor de elastomeri, se modifică parametrii moleculari ai polimerului, se formează structuri diferite elastomer-negru de fum și apare o orientare la nivel intramolecular. Se mai produc, apoi, transformări fizico-chimice utile cum sînt dispersarea componentelor, mărirea suprafețelor ce interacționează, microeterogenitate, ranforsare sau transformări dăunătoare (degradarea, dezechilibrarea caracterului regulat al structurii, formarea rețelelor tridimensionale, acumularea produselor gazoase).

Cele mai vechi investigații asupra caracterului reologic al cauciucului brut (cauciucul natural) se menționează în lucrările lui G o u g h [1], care sesizează că elastomerul natural se încălzește la întindere și se răcește la revenire (după îndepărtarea efortului); același autor mai arată că modulul elastic crește cu temperatura, densitatea crește la

Scanned with OKEN Scanner

deformări mari, iar elasticitatea descreşte prin răcirea probei. Acest lucru s-a explicat mai tîrziu prin cristalizarea cauciucului la întindere, implicînd ordonarea catenelor macromoleculare, consecinţa fiind o reducere a extensibilităţii şi deci o creştere a modulului de elasticitate. Prin răcirea probei întinse, se pierde capacitatea de revenire. Aceasta se recapătă prin încălzire, datorită topirii cristalelor formate, fenomen ce nu are loc în totalitate în cazul unor temperaturi mai scăzute.

Joule [2] a confirmat aceste observaţii (exceptînd creşterea densităţii în timpul deformării), ulterior descoperirii vulcanizării de către Goodyear [3], pe o probă vulcanizată, pe baza analizei termodinamice a lui Kelvin [4].

Lucrările lui Faraday [5] şi Hancock [6], referitoare la proprietăţile şi structura cauciucului (elasticitate, lipiciozitate-ca urmare a plastificării prin masticare) au descris deformarea şi curgerea în diferite procese de prelucrare, accentuînd asupra reducerii viscozităţii soluţiilor de polimer.

Studii remarcabile asupra elasticităţii şi histerezei cauciucului elaborate de Kohlrausch [7] au avut la bază teoriile lui Maxiwell [8] şi Boltzmann [9], cu privire la relaţiile între variaţia efortului, deformării, modulului de elasticitate şi efortul ca atare, respectiv prezentarea efortului ca o integrală ereditară a istoriei deformării.

În perioada imediat următoare după anul 1900 se remarcă o serie de lucrări ale lui Fassender [10] asupra structurii globulare a cauciucului. Se confirmă structura supermoleculară, teorie preluată şi utilizată apoi de către Schindrowitz [11], Lunn [12], Pickles [13], Sebrel, Park şi Martin [14] în încercările de a explica comportarea reologică în procesele de prelucrare a cauciucului.

Cristalizarea poliizoprenului natural prin întindere, fenomen ce explică marea rezistenţă a acestuia în compoziţii fără ingrediente active (neşarjate), a fost pusă în evidenţă şi explicată cu ajutorul razelor X de către Koch [15, 16], Katz [17] şi Bing [18].

Acelaşi efect, al cristalizării cauciucului, s-a constatat în cazul expunerii acestuia timp îndelungat la temperaturi scăzute, după îndepărtarea cauzei polimerul revenind la starea sa amorfă iniţială.

Consecinţa acestor efecte, de creştere a densităţii, au confirmat încă o dată afirmaţiile făcute de Gough [1].

Staudinger [19—23] şi şcoala sa au demonstrat ştiinţific că în cursul prelucrării mecanice a cauciucului, prin masticare, are loc modificarea masei moleculare prin reacţii de rupere a catenelor macromoleculare, aceasta fiind cauza plastifierii şi nu distrugerea structurii globulare a lui Schindrowitz. În acelaşi context, Staudinger, a combătut şi teoria de compromis a lui Bary şi Hauser [24], arătînd că degradarea prin masticare este ireversibilă, gelifierea

Scanned with OKEN Scanner

cauciucului expus la aer și căldură datorîndu-se oxidării și nu transformării reversibile a sol-cauciucului în gel-cauciuc. Experiențele lui Cotton [25] și Busse [26, 27] au confirmat punctul de vedere a lui Staudinger, în sensul că elastomerul natural nu s-a plastifiat prin masticare în absența oxigenului, degradarea care se manifestă numai în prezența aerului fiind un proces în care se formează peroxizi.

Melvin Mooney [28], considerat unul din cei mai mari reologi în domeniul cauciucului, a inventat aparate reologice care-i poartă numele și azi, cu ajutorul cărora se măsoară și se stabilesc relații între viscozitate, forfecare și revenirea elastică [29—31], iar Dillon și Cooper [32] au atras atenția asupra fenomenelor tixotropice ce au loc în viscozimetrul Mooney.

Proprietățile elastice ale cauciucului au suscitat numeroase încercări de interpretare științifică, dintre acestea remarcîndu-se cele ale lui Fikentscher și Mark [33], Meyer Susich și Valko [34] și Guth și Mark [35], care, bazîndu-se pe concepte moleculare, au argumentat asupra naturii mișcărilor termice ale catenelor polimerului, iar pe baza mecanicii statistice au arătat că proprietățile elastice ale cauciucului se datoresc concepției libertății de mișcare a legăturilor catenei, care s-ar întinde izoenergetic, deformarea rezultată fiind de natură entropică, adică urmarea descreșterii numărului de configurații posibile ale catenei macromoleculare.

Teoria lui Guth și Mark [35], care ar putea fi exprimată ca o relație continuă efort-deformare, a confirmat constatările experimentale ale lui Gough [1] și Joule [2], anume că modulul elastic este proporțional cu temperatura termodinamică, afirmație susținută prin încercări asupra vulcanizatelor, de către Meyer și Ferri [36]. Prin extinderea teoriei lui Guth-Mark de către Kuhn [37] s-a ajuns la formularea teoriei cinetice a elasticității cauciucului vulcanizat.

Încercîndu-se dezvoltarea unor modele moleculare pentru curgerea ireversibilă a sistemelor polimere, Eyring [38] a introdus conceptul stării activate în explicarea reacțiilor chimice ale degradării, arătînd apoi, împreună cu Kauzmann [39], că ruperea mecanică a catenelor de elastomer este omolitică, rezultînd o pereche de radicali liberi, care reacționează cu oxigenul atmosferic; în absența acestuia nu se mai produce degradarea deoarece catenele reacționează, în cea mai mare parte, între ele.

În jurul anului 1940, de la care se consideră etapa modernă a reologiei [40], atenția s-a îndreptat asupra cauciucului sintetic. Astfel, Saunder și Treloar [41, 42], au evaluat relația viscozitate-viteza de forfecare a copolimerului stiren-butadienic, comparînd cu datele lui Mooney pentru cauciucul natural.

Scanned with OKEN Scanner

Tobolski și Andrews [43—45] au efectuat studii asupra izobutilenei privind relații cantitative între modulul de relaxare a polimerilor cu distribuție moleculară îngustă, pe un domeniu larg de timp și temperatură. În aceeași perioadă, Smallwood [46], Rehner [47], Gouth [48] și alții au studiat efectele materialelor ranforsante asupra modulului cauciucului.

Alfrey și Mark [49] și mai ales Flory [50] s-au referit la mecanica statistică a inducerii cristalizării elastomerilor prin întindere.

Industria cauciucului a fost dominată în jurul anului 1950 de noi elastomeri sintetici stereoregulați (*cis*-polibutadiena și *cis*-poliizoprenul) și noile tipuri de negru de fum.

S-au studiat efectele distribuției masei moleculare și a ramificării catenei asupra proprietăților viscolaestice liniare și viscozitatea nenewtoniană. Williams-Landel-Ferry [51] au publicat relația unică între proprietățile viscoelastice și temperatura de vitrifiere.

Cercetări asupra comportării reologice a cauciucului brut și vulcanizat au fost întreprinse de Bueche [52] și Ferry [53].

Înainte de 1940, Mooney [54] a propus o teorie neliniară tridimensională a elasticității cauciucului vulcanizat, care a fost generalizată mai tîrziu (1948) de către Rivlin [55].

White și Tokita [56—59] au descris principii generale privind comportarea reologică la prelucrare a elastomerilor.

Merită de asemenea a se menționa reintroducerea de către Mooney și Wostenholme [60] a teoriei că procesele de deformare în cauciuc au loc la scară supermoleculară, unitățile de bază fiind grupuri supermoleculare de macromolecule împletite, teorie susținută de Busse [61].

Prezentarea de pînă aici, extrem de succintă, față de numeroasele presupuneri, considerații, argumentări, teorii etc. care au vizat polimerii în general și elastomerii în special, se poate considera că asigură totuși posibilitatea celor interesați să aprofundeze acest domeniu deosebit de vast, cu implicații economico-sociale însemnate.

14.2. PROPRIETĂȚILE REOLOGICE ALE ELASTOMERILOR

După cum s-a arătat în cap. 1.5, pentru formularea matematică a curgerii materialelor se definește un sistem de ecuații și de condiții limită.

Stabilirea ecuației reologice adecvate situației tehnologice date, comportă modelul matematic al acesteia. Oricare dintre proprietățile

Scanned with OKEN Scanner

materialelor ce participă la proces pot fi reprezentate prin analogie, fiind utilizați frecvent analogi mecanici sau electrici.

Un elastomer amorf poate fi reprezentat satisfăcător prin modelul mecanic general (T. Alfrey și E. E. Gurnee), (fig. 14.1) conform căruia răspunsul la o solicitare poate fi imaginat prin trei componente:

— componenta elastică atribuită solicitării legăturilor de valență și modificării unghiurilor de valență, reprezentată prin mecanismul G_1;

— componenta elastică întîrziată (fluaj primar), atribuită desrăsucirii catenelor răsucite aleator, reprezentată prin elementele G_2 și η_2;

— componenta plastică (curgerea ireversibilă sau fluaj secundar) atribuită alunecării relative a macromoleculelor, reprezentată prin elementul η_3.

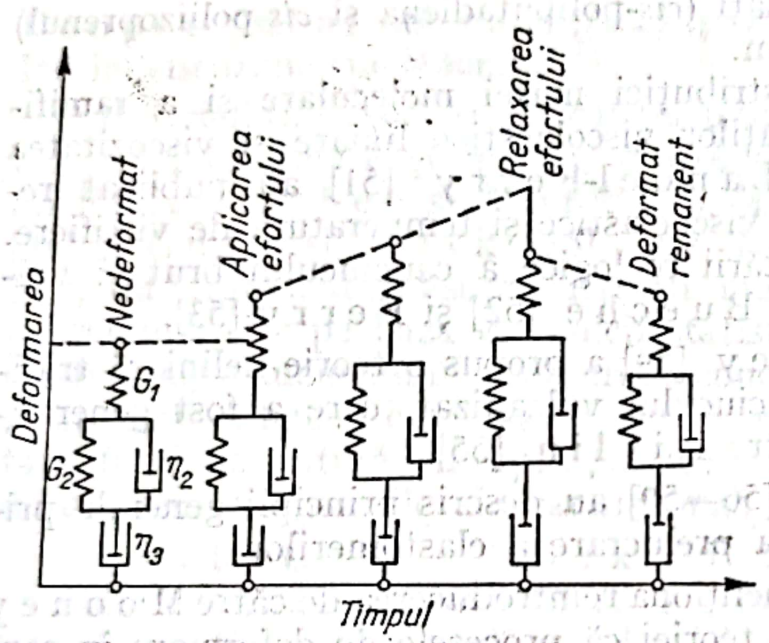


Fig. 14.1 Modelul mecanic al unui elastomer amorf.

Cunoscînd valoarea și contribuția fiecăreia dintre cele trei componente se poate prevedea comportarea mecanică a unui material cu viscoelasticitate liniară, în cazul unei deformații mici.

În prelucrarea elastomerilor însă se aplică forțe și apar deformări ntr-un domeniu larg de valori, după cum se poate constata din fig. 14.2,

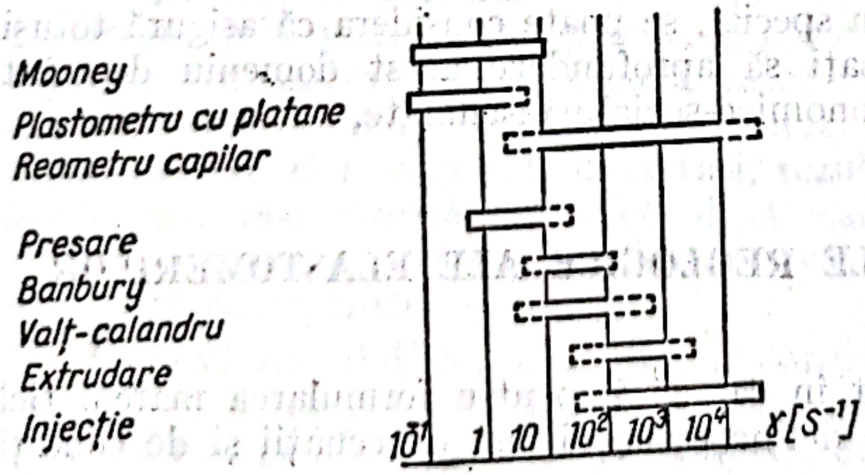


Fig. 14.2 Compararea gradientelor de forfecare caracteristice pentru unele aparate de măsură și unele procese de prelucrare industrială.

respectiv tabelul 14.1, modelul menționat fiind valabil numai pentru aprecieri calitative.

Tabelul 14.1

Regimurile de deformare în diferite utilaje

Utilajul	Viteza de forfecare, s^{-1}	Efortul la forfecare, $kgf \cdot cm^{-2}$		Durata deformării, s	Deformarea, %
		Inițial	În regim		
Malaxoare	20—500	8—10	4—6	400—600	(3...200) 10^5
Valțuri	40—50	4—5	2—3	500—600	(2...3) 10^5
Calandre	100—1000	5—8	3—5	0,01—0,03	(3...10) 10^2
Extrudere	10—100	7—9	4—6	50—1000	(3...10) 10^5

14.2.1. Viscoelasticitatea elastomerilor și compozițiilor acestora

Elastomerii ca atare pot fi considerați materiale viscoelastice izotrope, făcîndu-se abstracție de degradarea mecano-chimică, cristalizarea, vitrifierea etc.

În tratarea aspectelor viscoelastice ale comportării reologice se poate pleca de la postulatele structurii corpului continuu (macroscopic), sau ale structurii discrete (microscopic, molecular). În tratarea de față se va prefera prima cale pentru considerentul că se dispune în prezent de o dezvoltare analitică satisfăcătoare și de un număr mai mare de verificări cantitative experimentale. Reologia cauciucului considerat ca un corp continuu a fost tratată într-o formă matematică modernă, în ultimii ani, de către Bernstein, Kearsley și Zapas [62—64] și White și Tokita [56—59].

Teoria liniară a viscoelasticității va fi prezentată în forma adoptată de White după Boltzmann. Efortul de forfecare τ, aplicat unui elastomer aflat între două plane paralele situate la distanța H, care se deplasează relativ cu distanța Δl_1, poate fi descris ca o funcție de timp astfel:

$$\tau(t) = G(t - t_1)\frac{\Delta l_1}{H} \tag{14.1}$$

unde timpul actual $t > t_1$ timpul inițial, iar $G(t)$ este o funcție descrescătoare de t, cunoscută ca modul de relaxare. Dacă în continuare se realizează $(n-1)$ deformări de mărimea $\Delta l_2\, \Delta l_3 \ldots \Delta l_n$ la timpii inițiali $t_2, t_3 \ldots t_n$, funcția (14.1) poate fi generalizată la:

$$\tau(t) = \sum_{i=1}^{n} G(t - t_i)\frac{\Delta l_i}{H} \tag{14.2}$$

Scanned with OKEN Scanner

Trecînd la deformarea continuă, în care etapele de deformare liniară devin infinitezimale $\left[\frac{l(t)-l_0}{H} \ll 1\right]$, se obține cunoscuta, *relație Boltzmann* pentru viscoelasticitatea liniară, ținînd seama și de timpul inițial, s:

$$\tau(t) = \int_{-\infty}^{t} \frac{G(t-s)}{H}\, dl = \int_{-\infty}^{t} G(t-s)\, d\varepsilon \tag{14.3}$$

unde tensorul deformării $\varepsilon(s)$ este:

$$\varepsilon(s) = \frac{l(s)-L}{H} \tag{14.4}$$

și derivata acestuia

$$d\varepsilon(s) = \frac{dl(s)}{H} \tag{14.5}$$

adoptînd, L, ca o notație pentru lungimea de referință a sistemului, care poate fi lungimea inițială, l_0, sau lungimea actuală, $l(t)$. Pentru un corp cu memorie finită este convenabil să se ia ultima variantă, relația (14.3) devenind:

$$\tau(t) = \int_{-\infty}^{t} \frac{G(t-s)}{H}\, d\,[l(s)-l(t)] \tag{14.6}$$

Adesea, ecuația Boltzmann este scrisă pentru a reda viteza deformării:

$$\tau(t) = \int_{-\infty}^{t} G(t-s)\left(\frac{d\varepsilon}{ds}\right) ds \tag{14.7}$$

unde

$$\frac{d\varepsilon}{ds} = \frac{1}{H}\cdot\frac{1}{ds}\,[l(s)-l(t)] \tag{14.8}$$

Integrarea ecuației (14.8) prin părți conduce la:

$$\tau(t) = G(t-s)\,\varepsilon(s)\Big]_{s=-\infty}^{s=t} - \int_{-\infty}^{t} \varepsilon(s)\, dG(t-s) \tag{14.9}$$

Primul termen al membrului drept din ecuația (14.9) este nul pentru că atît la $s=t$ cît și la $s=-\infty$ se anulează (deoarece acesta la timpul

Scanned with OKEN Scanner

t, respectiv $G(0)\ \varepsilon(t)$, definit ca stare de referință devine nul, iar la timpul $-\infty$, respectiv $G(\infty)\,[l_0 - l(t)]/H$ este de asemenea nul, întrucît $G(\infty)$ este nul pentru un fluid). În felul acesta ecuația (14.9) devine :

$$\tau(t) = -\int_{-\infty}^{t} \left[\frac{dG(t-s)}{ds}\right] \varepsilon(s)\, ds \tag{14.10}$$

Introducînd notația $\Phi(t) = -\,dG(t-s)/dt$, se transcrie

$$\tau(t) = \int_{-\infty}^{t} \Phi(t-s)\,\frac{l(t) - l(s)}{H}\, ds \tag{14.11}$$

Relațiile (14.7, 14.10, 14.11) sînt ecuațiile de bază pentru viscoelasticitatea liniară, ce pot fi folosite pentru a stabili efortul corespunzător la o deformare infinitezimală oarecare și va fi explicitat pe un proces ciclic cu frecvența ω, caracterizat prin ecuațiile:

$$\begin{aligned} l(s) &= l_0 && 0 < s \\ l(s) &= l_0 + \varepsilon_0 H \sin \omega s && 0 < s < t \end{aligned} \tag{14.12}$$

Cîmpul de eforturi, totdeauna pozitiv, ce rezultă din aceste deformări este de forma:

$$\frac{\tau(t)}{\varepsilon_0} = \omega\left[\int_0^t G(s) \sin \omega)\, ds\right] \sin \omega t + \omega\left[\int_0^t G(s) \cos \omega s\, ds\right] \cos \omega t \tag{14.13}$$

Examinarea rezultatului conduce la observația că există o comportare în fază, corespunzătoare contribuției elastice și o componentă defazată cu $\pi/2$, corespunzătoare contribuției vîscoase. Adoptînd pentru parantezele din relația (14.13) simbolurile:

$$G_1(\omega) = \omega \int_0^{\infty} G(s) \sin \omega s\, ds \tag{14.14}$$

$$\eta_1(\omega) = \int_0^{\infty} G(s) \cos \omega s\, ds \tag{14.15}$$

$$G_2 = \omega \eta_s \tag{14.16}$$

relația (14.13), care reprezintă o asimptotă lent crescătoare în timp, poate fi transcrisă:

$$\tau(t) = G_1 \varepsilon_0 \sin \omega t + G_2\, \varepsilon_0 \cos \omega t \tag{14.17}$$

Scanned with OKEN Scanner

Forma funcției $G(t)$ pentru modulul de relaxare, după propunerea făcută prima dată de Maxwell, presupune pentru scară infinitezimală relația:

$$\frac{\partial \tau}{\partial t} = G \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} - \frac{\tau}{\lambda} \tag{14.18}$$

unde G este modulul actual la un moment dat. Introducînd un parametru de timp θ ce poate fi numit adecvat ca timp de relaxare, relația (14.18) poate fi privită ca un caz special al relației propuse de Boltzmann pentru modulul de relaxare:

$$G(t) = G \exp\left(-\frac{t}{\theta}\right) \tag{14.19}$$

experimental se găsește că modulul de relaxare este aproximativ exponențial. Pentru aceste considerente, răspunsul polimerilor reali se tratează ca un spectru de relaxare, scriind:

$$G(t) = \sum_i G_i \exp\left(-\frac{t}{\theta}\right) = \int_0^\infty \frac{H(\theta)}{\theta} \exp\left(-\frac{t}{\theta}\right) d\theta \tag{14.20}$$

și stabilind coeficienții (G_i, θ_i) și funcția $H(\theta)$.

Relațiile exprimate pînă aici unidimensional pentru viscoelasticitatea liniară pot fi trecute în coordonate tridimensionale carteziene. Reluînd substituția făcută la trecerea de la relația (14.10) la relația (14.11) și ținînd seama de relația (14.20), se obține:

$$\Phi(t) = \frac{dG(t)}{dt} = \Sigma \frac{G_i}{\theta_i} \exp\left(-\frac{t}{\theta}\right) = \int_0^\infty \frac{H(\theta)}{\theta^2} \exp\left(-\frac{t}{\theta}\right) d\theta \tag{14.21}$$

Pentru un material izotropic necompresibil se introduce tensorul deformării ε_{ij}:

$$\tau_{ij} = -p\delta_{ij} + 2\int_{-\infty}^{t} \Phi(t-s)\, \varepsilon_{ij}(s)\, ds \tag{14.22}$$

unde

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i}\right) \tag{14.23}$$

în care s-a notat cu u_i deplasarea unei zone elementare din momentul s pînă în momentul t. Rezolvînd prin părți termenul conținînd integrala din relația (14.22), se obține:

$$\tau_{ij} = -p\delta_{ij} + 2\int_{-\infty}^{t} G(t-s)\, d_{ij}\, ds \tag{14.24}$$

Scanned with OKEN Scanner

unde

$$d_{ij} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \vec{v}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \vec{v}_j}{\partial x_i}\right) \tag{14.25}$$

avînd notat $\vec{v}_i$ pentru vectorul vitezei locale și d_{ij} pentru tensorul vitezei de deformare.

Teoria neliniară a viscoelasticității s-a dezvoltat din necesitatea tratării deformărilor mari (așa cum apar și în prelucrarea elastomerilor), la care nu este aplicabilă teoria liniară. Ecuația Boltzmann (de exemplu în forma prezentată în relația 14.22) poate fi acceptată ca o primă aproximație în deformările mici. Pentru un material incompresibil (în coordonate carteziene):

$$\tau_{ij} = -p\delta_{ij} + f_{ij}\,[\text{deformare}\ (t-s)] \tag{14.26}$$

Pentru a stabili forma funcției f_{ij} trebuie satisfăcute anumite cerințe de invarianță. Adaptarea „principiului indiferenței materiale" [1] a permis folosirea unui sistem de coordonate localizat în însuși materialul supus deformării; acest pas esențial nu face totuși altceva decît să reducă problema de la o infinitate mai mare la o infinitate mai mică de soluții, deoarece tot infinit rămîne numărul de ecuații constitutive pentru materialul viscoelastic neliniar ce pot fi liniarizate pentru a da ecuația integrală a lui Boltzmann.

Una din formele generale poate fi scrisă (notînd e_{ij} tensorul deformării neliniare) pentru tensorul efortului ca o dezvoltare infinită de integrale:

$$\begin{aligned}\tau_{ij} = &-p\delta_{ij} + 2\int_{-\infty}^{t} \Phi(t-s)\, e_{ij}(s)\, ds \\ &+ \int_{-\infty}^{t}\int_{-\infty}^{t} \Psi(t-s, t-s_2)\, e_{im}(s_1)\, e_{mj}(s_2)\, ds_1\, ds_2 \\ &+ \int_{-\infty}^{t}\int_{-\infty}^{t} \Sigma(t-s_1, t-s_2)\, e_{mm}(s_1)\, e_{ij}(s_1\, ds_2 + \ldots\end{aligned} \tag{14.27}$$

O altă generalizare pornește de la observațiile fenomenologice și de la teoria cinetică a elasticității (elastomeri vulcanizați), pe baza cărora tensorul efortului poate fi corelat cu cinematica deformării prin:

$$\tau_{ij} = -p\delta_{ij} + 2Ge_{ij} \tag{14.28}$$

[1] Răspunsul materialului este invariant la translația sau rotația rigidă.

Scanned with OKEN Scanner

unde e_{ij} este tot tensorul deformării, iar G este modulul dependent de desimea reticulării și temperatura. Dacă prin deformare un punct material se deplasează din poziția X_i în poziția x_i, tensorul deformării va fi:

$$e_{ij} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial x_i}{\partial X_i} \cdot \frac{\partial x_j}{\partial X_j} - \delta_{ij}\right) \tag{14.29}$$

Pentru elastomerii nereticulați și soluțiile de elastomeri, legăturile permanente pot fi substituite cu punctele de legătură temporară. Dacă tensorul $e_{ij}(s)$ redă deformarea de la configurația $X_i(s)$ din momentul s la configurația din momentul t, el poate fi scris:

$$e_{ij}(s) = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial x_i}{\partial x_s} \cdot \frac{\partial x_j}{\partial x_s} - \delta_{ij}\right) \tag{14.30}$$

iar în locul ecuației (14.27) se poate scrie generalizarea

$$\tau_{ij} = -p\,\delta_{ij} + 2\int_{-\infty}^{t} \Phi(t-s)\, e_{ij}(s)\, ds \tag{14.31}$$

Această reprezentare a materialului viscoelastic neliniar, cunoscută sub numele de lichidul Lodge (lichid elastic) [65], (după numele cercetătorului care a dezvoltat-o) prezintă unele deficiențe (de exemplu nu poate prevedea viscozitatea neliniară) și pentru adaptarea ei s-au propus corecturi mai mult sau mai puțin empirice, ca de exemplu:

$$\tau_{ij} = -p\delta_{ij} + 2\int_{-\infty}^{t} \frac{\Phi(t-s)}{1 + c_1\,\Gamma_d(s)c_2}\, e_{ij}(s)\, ds \tag{14.32}$$

unde c_1 și c_2 sînt constante, iar $\Gamma_d(s) = 4\,d(s)\,d_{ij}(s)$ este al doilea invariant al tensorului de deformare. Sau altfel:

$$\tau_{ij} = -p\delta_{ij} + \int_{-\infty}^{t} [\Gamma_1(t-s)\, e_{ij} + \Gamma_2(t-s)\, e_{im}e_{mj}]\, ds \tag{14.33}$$

unde $\Gamma_1(t-s)$ și $\Gamma_2(t-s)$ sînt în plus funcții de invarianții tensorului deformării, sau tensorului vitezei de deformare. Pentru o ultimă exemplificare, se va da generalizarea de ordinul al doilea propusă de White și Tokita, plecînd de la relația (14.27):

$$\tau_{ij} = -p\delta_{ij} + 2\int_{-\infty}^{t} \Phi(t-s)\,[\Gamma_3 e_{ij}(s) + \Gamma_4\, e_{im}(s)\, e_{mj}(s)]\, ds \tag{14.34}$$

unde Γ_3 și Γ_4 sînt funcții ale invarianților lui e_{ij}.

Scanned with OKEN Scanner

14.3. ASPECTE TERMODINAMICE

Viscozitatea mare a elastomerilor face ca o curgere de orice durată să disipeze o cantitate importantă de energie sub formă de căldură și aceasta implică aspectul pronunțat neizoterm al procesului.

Dacă o placă de dimensiunile $l_1\, l_2\, l_3$ este solicitată omogen cu eforturile τ_1, τ_2, τ_3 și se deformează infinitezimal cu $l_j\, \mathrm{d}, a_j$ pentru o masă totală ρV, energia pe unitatea de masă Z și căldura dezvoltată pot fi corelate în spiritul primei legi a termodinamicii:

$$\rho \mathrm{d}Z = -\frac{\mathrm{d}Q}{V} + \sum_{j=1}^{j=3} \frac{\tau_i}{a_j}\, \mathrm{d}a_j \tag{14.35}$$

Notînd cu s entropia pe unitatea de masă, cea de a doua lege poate fi scrisă pentru un proces ireversibil:

$$\rho V\, \mathrm{d}s + \frac{\mathrm{d}Q}{T} \geqslant 0 \tag{14.36}$$

Pînă aici nu s-au făcut precizări asupra structurii interne a materialului, afară de aceea că el se deformează omogen. Menținînd valabilă premisa corpului continuu, adoptată la începutul capitolului, și notînd vectorul fluxului de căldură $\vec{q}_i$ se obține:

$$\rho \frac{\Delta Z}{\Delta t} = -\frac{\partial \vec{q}_i}{\partial x_i} + \tau_{ij} \cdot \frac{\partial \vec{v}_i}{\partial x_i} \tag{14.37}$$

$$\rho \frac{\Delta s}{\Delta t} + \frac{\partial}{\partial x_i}\left(\frac{\vec{q}_i}{T}\right) \geqslant 0 \tag{14.38}$$

Pentru ca aceste ecuații să fie utilizate trebuie cunoscute explicit relațiile pentru energia internă Z, efort τ_{ij}, entropia unității de masă s și presiunea p (ecuațiile lor constructive), din care să rezulte dependența de precedentele deformării, temperaturii și densității. Admițînd incompresibilitatea elastomerului brut și asemănarea comportării lui cu a vulcanizatului ideal, s-a stabilit că deformările determină variații ale entropiei dar nu ale energiei interne, deci:

$$Z(T, a_j) = Z(T, s) + c_v(T - T_0) \tag{14.39}$$

$$s(T, a_j) = s(T, 0) - cst\, T\, (a_1^2 + a_2^2 + a_3^2) \tag{14.40}$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru elastomerul brut este rezonabil să se admită că la timpul t:

$$Z[(T, e_{ij}(t)] = Z(T_0, \text{ configurația inițială}) + c_v(T - T_0) \tag{14.41}$$

și la timpul $t = -\infty$

$$Z[T, e_{ij}(t)] = Z(T, \text{ configurația inițială}) \tag{14.42}$$

c_v fiind căldura specifică la volum constant.
Din ecuațiile (14.37) și (14.41) se obține ecuația diferențială a energiei în forma:

$$\rho c_v \frac{\Delta T}{\Delta t} = -\frac{\partial q_i}{\partial x_j} + \tau_{ij} \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \tag{14.43}$$

Admițînd aplicabilitatea legii Fourier (deci presupunînd vectorul fluxului de căldură proporțional și în aceeași direcție ca gradientul de temperatură) (deși există și păreri diferite), ecuația (14.43) devine:

$$\rho c_v \frac{\Delta T}{\Delta t} = c_{11} \nabla^2 T + \tau_{ij} \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \tag{14.44}$$

relația similară cu cea cunoscută pentru fluidele newtoniene. Introducînd în ecuația (14.44) expresia (14.33) pentru τ_{ij}, se obține:

$$\rho c_v \cdot \frac{\Delta T}{\Delta t} c_{11} \nabla^2 T + \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \int_{-\infty}^{t} [\Gamma_1(t - s)\, e_{ij} + \Gamma_2(t - s)\, e_{im} e_{mj})\, ds] \tag{14.45}$$

Această relație, dacă se aproximează condiții adiabatice, devine pentru timpul t de solicitare la forfecare pură:

$$\rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} = \tau_{12} \frac{\partial v_i}{\partial x_2} = \eta \Gamma^2 \tag{14.46}$$

Dacă în plus se neglijează variația viscozității cu temperatura, se ajunge la:

$$T(t) = T(0) + \frac{\eta \Gamma^2}{\rho c_v} t \tag{14.47}$$

Cu toate simplificările introduse în mod deliberat la obținerea ei, ecuația (14.47) poate totuși servi la cunoașterea dezvoltării de căldură în cazul solicitării elastomerilor la forfecare. Fără aceste simplificări, dar admițînd dependența de temperatură a proprietăților reologice,

Scanned with OKEN Scanner

ecuația (14.44) devine o ecuație cu diferențiale parțiale, neomogenă, rezolvabilă prin metodele clasice.

Elastomerii (ca și alți polimeri) sînt cunoscuți ca avînd una sau mai multe tranziții termodinamice sau cvasitermodinamice. Importantă este temperatura de vitrifiere T_v, (considerată de unii autori ca tranziție termodinamică de ordinul al doilea), care are un rol important în mărimea și variația cu temperatura a proprietăților fizice, dintre care cea mai ilustrativă ar putea fi modulul de relaxare $G(t)$. S-a stabilit că curbele $G(t)$ la diferite temperaturi pot fi unite într-o singură curbă mamă [66, 43]. Acest principiu de superpoziție timp-temperatură este formulat adesea în notația lui Ferry [67]:

$$G(t, T) = G\left(\frac{t}{a_T}, T^0\right) \tag{14.48}$$

Williams, Landel și Ferry [51] au arătat că dependența de temperatură a modulului este numai o parte a unei legi fundamentale în fizica polimerilor (cunoscută apoi în prescurtarea WLF). Pentru diferiți polimeri amorfi ei au găsit relația:

$$\lg a_T = -\frac{8{,}86\,(T - T_c)}{101{,}6 + (T - T_c)} \tag{14.49}$$

unde temperatura caracteristică T_c este cu circa 50 K mai mare decît temperatura de vitrifiere T_v. Transcrisă pentru T_v, relația (14.49) devine

$$\lg a_T = -\frac{17{,}44\,(T - T_v)}{51{,}6 + T - T_v} \tag{14.50}$$

valabilă pentru domeniul cu circa 100°C superior lui T_v. Aceiași autori au stabilit că, viscozitatea la forfecarea zero, exprimată prin:

$$\eta_0 = \int_0^\infty G(t)\,dt \tag{14.51}$$

poate fi deplasată cu același factor pentru a da o curbă mamă valabilă pe tot domeniul de temperatură.

Variația viscozității nenewtoniene cu temperatura este adesea redată în forma unei exponențiale Arrhenius:

$$\eta = A \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \tag{14.52}$$

Scanned with OKEN Scanner

unde energia de activare E poate fi evaluată la efort de forfecare sau la viteza de forfecare constante [68]:

$$E = E_\tau = R\left(\frac{\partial \ln \eta}{\partial \frac{1}{T}}\right)_\tau \tag{14.53}$$

$$E = E_\gamma = R\left(\frac{\partial \ln \eta}{\partial \frac{1}{T}}\right)_\Gamma \tag{14.54}$$

Şi aici este posibilă realizarea unei deplasări viteză de forfecare-temperatură (pe principiul WLF) [69, 70]:

$$\eta(\gamma, T) = a_T\ \eta(a_T, \gamma, T_0) \tag{14.55}$$

Temperatura de vitrifiere, presiunea, densitatea şi temperatura absolută s-a propus [68] a fi corelate printr-o ecuaţie de tip van der Waals (încă neverificată extensiv):

$$(p + c_{12})\,(\rho^{-1} - c_{13}) = \frac{RT}{c_{14}} \tag{14.56}$$

unde c_{12}, c_{13} şi c_{14} sînt parametri dependenţi de natura polimerului. Ea poate fi folosită la stabilirea termenului de compresibilitate în generalizarea ecuaţiei (14.44) la cazul elastomerilor compresibili [71]:

$$\rho c_p \frac{\Delta T}{\Delta t} = k\,\nabla^2 T = \frac{\partial \ln \rho}{\partial \ln T} - \frac{\Delta p}{\Delta t} + (\tau_{ij} + p\delta_{ij})\frac{\partial v_i}{\partial x_j} \tag{14.57}$$

Principiile folosite în studiile asupra elastomerilor bruţi şi cu precădere principiul superpoziţiei timp-temperatură, au fost utilizate cu succes şi la vulcanizatele amorfe.

14.4. STRUCTURA MOLECULARĂ ŞI PROPRIETĂŢILE REOLOGICE

Corelarea structurii moleculare, a masei moleculare şi a distribuţiei masei moleculare cu comportarea reologică a elastomerilor constituie una din problemele majore ale acestui domeniu.

Dependenţa modulului de relaxare de timp a fost funcţia cea mai bine studiată în acest context. Proprietăţile viscoelastice ale unui poli-

Scanned with OKEN Scanner

mer amorf se încadrează, în funcție de temperatură, în cinci regiuni [72]: regiunea vitroasă cu modul ridicat, regiunea de tranziție în care modulul scade rapid pînă la un palier, regiunea înalt elastică unde se pot distinge un palier cu modul oarecum constant urmat de o descreștere a modulului și regiunea fluidă în care modulul scade rapid pînă la anulare. Masa moleculară absolută influențează întinderea regiunilor înalt elastică și fluidă. Pentru fracțiuni cu distribuție îngustă a masei moleculare, modulul de relaxare poate fi exprimat cu relația [49, 73, 74].

$$G(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} H(\theta) \exp\left(-\frac{t}{\theta}\right) \mathrm{d} \ln \theta \qquad (14.58)$$

cu domeniile:

$$H(\theta) = c_3 \theta^{1/2} \qquad \theta_1 \leqslant \theta \leqslant \theta_3$$

$$H(\theta) = c_4 \qquad \theta_3 \leqslant \theta \leqslant \theta_{max}$$

$$H(\theta) = 0 \qquad \theta_{max} \leqslant \theta$$

Relația (14.58) a fost verificată pentru fracțiuni înguste de polibutadienă, copolimeri etilen-propilenici și copolimeri stiren-butadienici [75, 76] găsindu-se că c_3 și c_4 depind puțin de masa moleculară, iar timpul maxim de relaxare (θ_{max}) este strict monoton crescător [74, 77, 78].

$$\theta_{max} = c_5 M^{c_6} \qquad (14.59)$$

În cazul unui elastomer polidispers [78, 79] nu mai este valabilă relația (14.58); el însă poate fi conceput ca un amestec de fracțiuni cu dispersie îngustă a masei moleculare s-a stabilit relația echivalentă:

$$G'(t) = \Sigma \Phi_i(M_i)\, G(\Omega_M \cdot t) = \int_0^{\infty} \psi(M)\, G(\Omega_M \cdot t)\, dM \qquad (14.60)$$

unde $\Phi_i(M_i)$ este fracțiunea de volum a fracțiunii monodisperse cu masa moleculară M_i; $\psi(M)$ este o funcție de distribuție volumică (practic distribuția masei moleculare, deoarece densitatea nu variază semnificativ cu lungimea catenei); Ω_M o funcție de masă moleculară. Spectrul de relaxare aferent se deduce din relația:

$$H'(\theta) = \Sigma \Phi_i(M_i)\, H(\Omega_M\, \theta) = \int_0^{\infty} \psi(M)\, H(\Omega_M\, \theta)\, \mathrm{d}M \qquad (14.61)$$

unde $H(\Omega_M, \theta)$ corespunde lui $H(\theta)$ de la fracțiunile monodisperse (relația 14.58).

Scanned with OKEN Scanner

Aplatisarea distribuției masei moleculare și ramificările lungi măresc memoria elastică [58, 80—82].

O altă corelare studiată [83—87] se referă la viscozitate. Pentru fracțiuni monodisperse, pe baza celor cunoscute pînă acum se poate scrie viscozitatea la viteza de forfecare zero:

$$\eta = \int_0^\infty G(s)\,ds \sim c_4 \cdot \theta_{max} \qquad (14.62)$$

Examinarea volumului de date experimentale existent arată că η variază cu $M_W^{3,4}$ atît pentru polimerii de adiție cît și de condensare deasupra masei moleculare critice de împletire (1000 atomi în catena de adiție, 300 atomi în catena de condensare); sub acest prag variația este liniară.

La temperaturi nu prea depărtate de temperatura de vitrifiere T_v, viscozitatea și masa moleculară viscozimetrică M_v pot fi corelate astfel:

$$\lg \eta = 3{,}4 \lg M_v - \frac{17{,}44(T - T_v)}{51{,}6 + T - T_v} - C \qquad (14.63)$$

Influența ramificării asupra viscozității η este apreciată contradictoriu de către diferiți autori [58, 75, 81]; cauza acestor contradicții rezidă probabil în faptul că structura ramificărilor diferă cu tipul de polimer și chiar cu tipul de catalizator la același polimer, astfel că datele experimentale de pînă acum nu permit generalizarea matematică.

Dependența viscozității aparente η_a de viteza de forfecare variază după cum mărimea masei moleculare se situează sub sau deasupra valorii critice de împletire [81, 88—91]. Sub acest prag, viscozitatea aparentă este practic independentă de viteza de forfecare și variază cu un exponent mic al masei moleculare; deasupra valorii critice, dependența viscozității de masă moleculară crește repede cu viteza de forfecare, la valori mari ale acesteia creșterea devenind mai lentă. Viscozitatea Mooney (ML_{1-4}) variază aproximativ cu puterea întîia a masei moleculare, deoarece măsurarea are loc în domeniul nenewtonian la o viteză de forfecare 1,5 s^{-1}. Creșterea lărgimii distribuției masei moleculare și ramificările lungi măresc abaterea de la curgerea newtoniană.

În ceea ce privește destabilizarea curgerii s-a constatat că distribuția largă a masei moleculare este favorabilă pentru o bună comportare pe valț. Elastomerii cu o distribuție îngustă au tendința de rupere a foii și granulare pe valț cu atît mai pronunțată, cu cît masa moleculară este mai mare; deoarece θ_{max} scade cu temperatura, dar crește cu masa moleculară, elastomerii cu masă moleculară mare vor prezenta instabilitate la temperaturi mai mari și o zonă mai largă a curgerii instabile [56, 57].

Scanned with OKEN Scanner

Apariția rugozității la extrudere, în orice serie polimer-omoloagă rezultă din corelarea efortului de forfecare și înversul masei moleculare medii; în consecință, cu cît masa moleculară este mai mare și distribuția ei este mai largă, scade capacitatea de extrudere [92, 93].

Poliizoprenul. Comportarea la prelucrare a cauciucului natural a făcut obiectul multor cercetări, în parte datorită faptului că mult timp a fost unicul elastomer de uz industrial; prea puține însă dintre acestea sînt elaborate pe baza cunoștințelor reologice moderne. Datele pentru fracțiuni înguste de polizopren sintetic arată că η și θ_{max} se corelează cu $M_\omega^{3,4}$. În curgerea nenewtoniană pare să existe o solicitare de forfecare maximă, deasupra căreia efortul nu mai crește, indiferent cît ar crește viteza de forfecare [31, 76, 41, 94].

Polibutadiena. Elastomerul cu diferite grade de stereo-regularitate a făcut obiectul a numeroase studii. În general, proprietățile sînt determinate de efectul combinat al izomeriei unităților din catenă, stereoregulării, temperaturii de vitrifiere, distribuției masei moleculare și ramificării. Pentru fracțiuni înguste din polibutadiene cu diferite structuri s-a stabilit, plecînd de la ecuația (14.57), relația comună pentru timpul maxim de relaxare [58, 75]:

$$\theta_{max} = c_7 \cdot a_T (T - T_v) M^{3,5} \qquad (14.64)$$

unde c_7 este o constantă, iar a_T factorul de deplasare din ecuația (14.49).

Curgerea la rece depinde de viscozitate la viteza zero de forfecare, iar aceasta este legată de timpul maxim de relaxare printr-o altă consantă de proporționalitate c_8:

$$\eta_0 = c_8 \cdot \theta_{max} \qquad (14.65)$$

Temperatura de vitrifiere pentru polibutadiene rezultă adițional din contribuția fracțiunii molare a fiecărei unități izomere:

$$\tilde{N}_{cis}(T_v - T_{v,cis}) + \tilde{N}_{trans}(T_v - T_{v,trans}) + \tilde{N}_{vinil})(T_v - T_{v,vinil}) = 0 \qquad (14.66)$$

dar deoarece $T_{v,cis} \cong T_{v,trans} = 167$ K, relația (14,65) se reduce la:

$$T_v = 167 + 91\ \tilde{N}_{vinil} \qquad (14.67)$$

Rezultă că materialele cu conținut ridicat de grupe vinil vor avea T_v mai ridicat, ceea ce conduce la o valoare mai mare pentru θ_{max} și în baza relației (14.65) se poate prevedea o curgere la rece mai redusă [95, 96]. În legătură cu aceasta mai trebuie observat că peste mase de ordinul 10^5, polibutadienele ramificate dar cu distribuție îngustă au η_0 mai mare decît cele liniare.

Scanned with OKEN Scanner

Din cele prezentate și considerentele discutate se poate vedea că, la aceeași masă moleculară medie, polibutadienele amorfe de emulsie vor avea cel mai mare θ_{max}; deci cea mai pronunțată memorie elastică, viscozitatea η_0 cea mai mare și abaterea cea mai importantă de la curgerea newtoniană. La extrema opusă se situiază polibutadiena obținută cu alchil-litiu care are cea mai mică valoare pentru θ_{max} și o mai mică abatere de la comportarea newtoniană [97, 98].

Comportarea polibutadienei pe valț a ridicat probleme în prelucrare. Din datele prezentate se poate deduce corect că polibutadiena obținută cu alchil-litiu, cu distribuție îngustă a masei moleculare, va prezenta cele mai mari dificultăți. Granularea și formarea sacului se observă însă pe un interval destul de mare de temperatură și cu unii polimeri obținuți cu catalizatorii tip Ziegler, o bună comportare pe valț au produsele cu o distribuție largă a masei moleculare [99]. Lucrări de îmbunătățire a comportării la prelucrare a polibutadienei obținută cu catalizator alchil-litiu, utilizînd un sistem catalitic care dă polimeri vii și după oprirea reacției (compus de staniu) au condus la obținerea unor macromolecule cruciforme, astfel încît produsul are avantajul lipsei curgerii la rece, iar după o ușoară masticare (în prezența acidului stearic) are comportarea unui polimer practic liniar cu memorie elastică scăzută și viscozitate redusă [100].

În tabelul (14.2) sînt prezentați sinoptic factorii structurali care afectează comportarea reologică a polibutadienelor.

Tabelul 14.2

Factorii structurali care influențează comportarea reologică a unor elastomeri sintetici

Caracteristica	Poliizopren sintetic	Polibutadienă	Copolimeri stirenbutadienici	Copolimeri etilenpropilenici
Masa moleculară medie	*	*	*	*
Distribuția mesei moleculare	*	*	*	*
Ramificarea	*	*	*	*
Stereoizomeria	*	*	*	—
Raportul și distribuția comonomerilor	—	—	*	*
Tipul nesaturării	*	—	—	*

* influențează; — nu influențează.

Copolimeri. Copolimerii stiren-butadienici în emulsie prezintă ca principală variabilă proporția de comonomer stirenic. La polimerizarea în soluție (de obicei cu alchil-litiu) este posibilă varierea largă a formării

Scanned with OKEN Scanner

blocurilor de monomeri, a ramificării, a izomeriei unităților de butadienă și a distribuției masei moleculare.

Copolimerii cu distribuție aleatoare a monomerilor (de emulsie) prezintă o temperatură unică de vitrifiere pentru care relația (14.66) pe aceleași principii pe care a fost formulată, poate fi extinsă la forma [100],

$$\widetilde{N}_{stiren}(T_v - T_{v,\,stiren}) + (1 - \widetilde{N}_{stiren})[\widetilde{N}_{cis}(T_v - T_{v,\,cis}) + \widetilde{N}_{trans}(T_v - T_{v;\,trans}) + \widetilde{N}_{vinil}(T_v - T_{v,\,vinil})] = 0 \qquad (14.68)$$

din care cunoscînd T_v, stiren 365 K, se ajunge la:

$$T_v = 167 + 187\,\widetilde{N}_{stiren} + 91(1 - \widetilde{N}_{stiren})\,\widetilde{N}_{vinil} \qquad (14.69)$$

în care se vede ușor că principala influență asupra T_v o are conținutul în stiren. Cu creșterea T_v și lărgirea distribuției crește abaterea de la comportarea newtoniană.

La aceeași masă moleculară, pentru copolimerii liniari, conținutul în stiren și grupe vinilice influențează în primul rînd θ_{max} și η. Cu creșterea distribuției masei moleculare și a ramificării, memoria elastică crește (θ_{max} este mai mare la copolimerii obținuți la +50°C decît la cei obținuți la +50°C, iar la aceștia din urmă este mai mare decît la copolimerii obținuți în soluție cu structură similară). Comportarea pe valț este bine cunoscută și nu ridică în prezent probleme; lărgirea distribuției masei moleculare reduce pericolul ruperii foii sau granulării pe valț [57].

La copolimerii obținuți în soluție a fost studiată exclusiv influența mărimii și distribuției blocurilor în catenă [101—104]. Forma simplă $(\text{stiren})_x$ — $(\text{butadienă})_y$ are consistență ceroasă, mai puțină memorie elastică decît echivalentul obținut în emulsie (cu distribuție aleatoare a comonomerilor) și a fost recomandat ca auxiliar care să amelioreze extruderea acestuia din urmă.

Bloccopolimerii prezintă două temperaturi T_v distincte și caracteristice fiecărui bloc [100]. Copolimerii $(\text{stiren})_x$ — $(\text{butadienă})_y$—$(\text{stiren})_x$ se comportă, între temperatura de vitrifiere a blocurilor de polibutadienă și aceea corespunzătoare a blocurilor de polistiren, similar vulcanizatelor; peste $T_{v,\,stiren}$ apare comportarea tipică pentru elastomeri [102—104]. Pe aceste principii sînt elaborați produșii elastoplastici.

Factorii structurali care influențează comportarea reologică a copolimerilor stiren-butadienici sînt sistematizați tot în tabelul (14.2).

Copolimerii etilen-propilenici, din punct de vedere a comportării reologice, sînt influențați de aceiași factori structurali, arătați în tabelul (14.2). Stereoizomeria, raportul și distribuția comonomerilor pot

Scanned with OKEN Scanner

influența temperatura de vitrifiere. În figura (14.3) se redă variația T_v determinată prin diferite metode, în funcție de raportul etilenă-propilenă. Ea poate fi corelată cu viscozitatea și masa moleculară viscozimetrică printr-o funcție de forma, arătată în fig. (14.4):

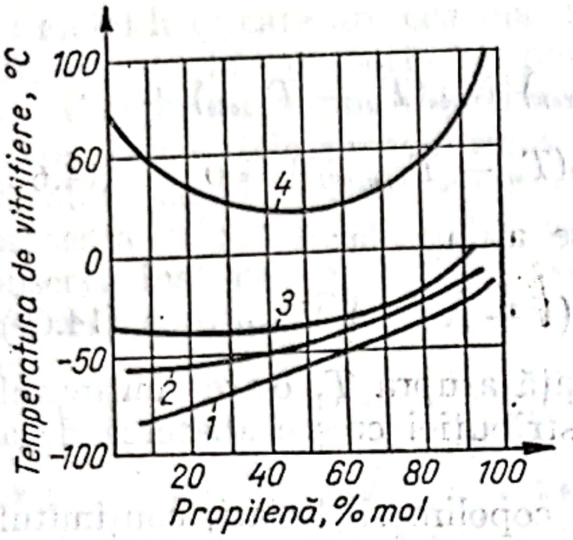


Fig. 14.3 Temperatura de vitrifiere pentru copolimerii etilenpropilenici, determinată prin diferite metode:
1 — dilatometrie; *2* — elasticitate; *3* — lățimea benzii în RMN; *4* — relaxarea spin-rețea în RMN.

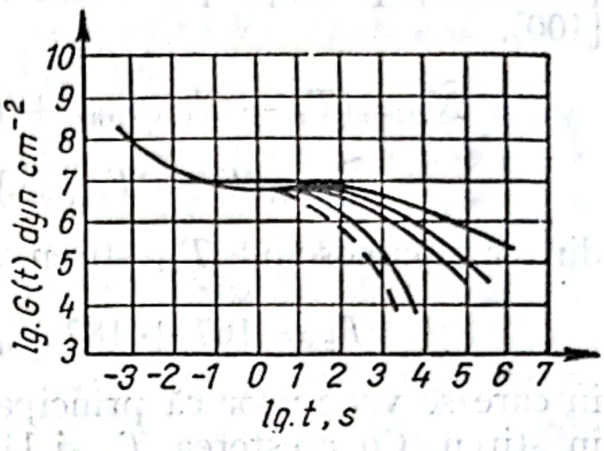


Fig. 14.4 Spectrele de relaxare pentru copolimerii etilen-propilenici 50/50 ... și terpolimeri etilen-propilenici cu diferite diene la 30°C.

Timpul maxim de relaxare θ_{max} este mai mic la copolimerii etilen-propilenici decît la terpolimerii conținînd diene, iar la aceștia din urmă variază și cu tipul dienei (fig. 14.4). Explicația pare să rezide în ramificarea diferită în funcție de termonomer, copolimerul ca atare fiind practic liniar. Printr-o relație de formă similară cu relația (14.63):

$$\theta_{max} = 3{,}8 \lg \bar{M}_\omega - \frac{17{,}44(T - T_v)}{51{,}6 + T - T_v} + C' \qquad (14.70)$$

θ_{max} poate fi corelat cu temperatura de vitrifiere T_v și cu masa moleculară medie ponderală $\bar{M}_\omega$, relație valabilă atît pentru copolimerii stiren-butadienici obținuți în soluție, cît și pentru copolimerii etilen-propilenici și pentru polibutadienă [105].

Influența șarjelor și plastifianților. Influența componentelor ranforsante asupra comportării reologice ale elastomerilor este complicată de interacțiunea ce apare între cele două materiale și de fenomenele mecano-chimice care însoțesc de regulă amestecarea lor. Compozițiile elastomer-negru de fum prezintă viscozitate mărtiă și proprietăți tixotropice semnificative (fapt ce amintește de efectul Mullins întîlnit la vulcanizatele șarjate) [106]:

Pentru particule sferice care pot fi asimilate cu cele de negru de fum, distribuite aleator în matricea de elastomer, Guth-Gold și Simha [107] au aplicat relația stabilită de Einstein [108] la fluide newtoniene:

$$\eta^* = \eta(1 + 2{,}5\,\tilde{v} + 1{,}41\,\tilde{v} + \ldots) \tag{14.71}$$

unde η^* este viscozitatea suspensiei, η — viscozitatea fluidului și $\tilde{v}$ — fracțiunea de volum a fazei disperse. Ea se verifică pentru negru de fum termic (particule sferice individuale de ordinul 10^5 nm) dar pentru sorturile de furnal cu suprafața specifică mult mai mare (diametre 1700—5600 nm), care prezintă și structurare, relația nu mai este aplicabilă, experimental găsindu-se o sporire a vîscozității în ordinea [107]:

$$\eta(\text{SAF}) > \eta(\text{ISAF}) > \eta(\text{NAF}) > \eta(\text{FEF}) > \eta \text{ (Guth, Gold, Simha)}$$

Introducerea negrului de fum accentuează abaterea de la comportarea newtoniană, care nu se observă nici la viteze mici de forfecare [109, 110]. Efortul de forfecare τ este legat de viteza de forfecare γ printr-o relație exponențială:

$$\tau = c_9 \dot{\gamma}^{c_{10}} \tag{17.72}$$

în care exponentul c_{10} scade cu creșterea șarjării.

Numeroase studii experimentale au fost consacrate influenței negrului de fum asupra gonflării produsului extrus după filieră, dar aceste date nu sînt ușor corelabile cu caracteristicile reologice fundamentale [111—114]. Unii autori au găsit că mărirea șarjării reduce memoria elastică a compoziției iar alții au arătat că, creșterea structurii reduce gonflarea după filieră. De asemenea, s-a demonstrat că mărirea proporției șarjei reduce instabilitatea la extrudere mărind forfecarea limită la care aceasta apare. Introducerea negrului de fum în elastomer reduce pericolul de rupere a foii și de granulare pe valț sau de formare a sacului, respectiv de a se desprinde de pe rola valțului.

Adăugarea plastifianților reduce viscozitatea și modulul elastomerilor [113, 114]. Viscozitatea newtoniană, la adăugarea unei fracțiuni volumice $\tilde{v}_p$ de plastifiant scade după relația:

$$\eta(\tilde{v}) \cong \eta \tilde{v}_p^{3,4} \tag{14.73}$$

iar în domeniul nenewtonian scăderea viscozității aparente η^* este funcție și de viteza de forfecare:

$$\eta^*(v, \gamma) = \eta \tilde{v}_p^{3,4} \cdot f(\gamma \tilde{v}_p^{1,4}) \tag{14.74}$$

Scanned with OKEN Scanner

14.5. ECUAȚII CONSTITUTIVE PENTRU ELASTOMERI

Funcția energiei deformării sau potențialului elastic W, care reprezintă modificarea energiei libere Helmoltz a materialului la deformare, stă la baza ecuațiilor constitutive ale elastomerilor [115].

După Rivlin [116], dezvoltînd W cu ajutorul invariantelor tensorului deformării (I_1, I_2, I_3) se obține:

$$I_1 = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 \tag{14.75}$$

$$I_2 = \lambda_1^2\lambda_2^2 + \lambda_2^2\lambda_3^2 + \lambda_3^2\lambda_1^2 \tag{14.76}$$

$$I_3 = \lambda_1^2\lambda_2^2\beta_3^2 \tag{14.77}$$

care pentru condiția de incompresibilitate (constanța volumului în timpul deformării), adică:

$$I_3 = \lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot \lambda_3 = 1 \tag{14.78}$$

respectiv

$$\frac{d\lambda_1}{\lambda_1} + \frac{d\lambda_2}{\lambda_2} + \frac{d\lambda_3}{\lambda_3} = 0 \tag{14.79}$$

utilizînd numai I_1 și I_2 ca variabile dependente, conduce, pentru cazul unui material incompresibil, la:

$$W = \sum_{i,j=0}^{\infty} C_{ij}(I_1 - 3)^i (I_2 - 3)^j \tag{14.80}$$

unde C_{ij} sînt constantele materialului nedeformabil cînd $I_1 = I_2 = 3$, iar $C\infty = 0$

În forma cea mai simplă, conform *teoriei rețelei lui Gauss*, pentru $i = 1$ și $j = 0$, respectiv $C_2 = 0$, rezultă:

$$W = C_{10}(I_1 - 3) = C_{10}(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \tag{14.81}$$

iar prin combinarea cu relația:

$$W = C_{01}(I_2 - 3) = C_{01}(1/\lambda_1^2 + 1/\lambda_2^2 + 1/\lambda_3^2 - 3) \tag{14.82}$$

se ajunge la ecuația lui Mooney [117]:

$$W = C_{10}(I_1 - 3) + C_{01}(I_2 - 3) \tag{14.83}$$

care reprezintă relația cea mai generală de ordinul întîi în I_1 și I_2.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru cazurile deformărilor omogene pure, între efort și deformare, utilizînd W, există relația generală:

$$\tau_i = 2\left(\lambda_i^2 \frac{\partial}{\partial T_1} - \frac{1}{\lambda_i^2} - \frac{\partial}{\partial I_2}\right) + p \quad (i = 1, 2, 3,) \tag{14.84}$$

p fiind un efort hidrostatic arbitrar, de unde rezultă pentru fiecare efort (τ) relațiile:

$$\tau_1 = 2\left(\lambda_1^2 \frac{\partial W}{\partial I_1} + \frac{1}{\lambda_1^2} \cdot \frac{\partial W}{\partial I_2}\right) + p \tag{14.85}$$

$$\tau_2 = 2\left(\lambda_2^2 \frac{\partial W}{\partial I_1} + \frac{1}{\lambda_2^2} \cdot \frac{\partial W}{\partial I_2}\right) + p \tag{14.86}$$

$$\tau_3 = 2\left(\lambda_3^2 \frac{\partial W}{\partial I_1} + \frac{1}{\lambda_3^2} \cdot \frac{\partial W}{\partial I_3}\right) + p \tag{14.87}$$

de unde se pot calcula diferențele celor trei eforturi principale:

$$\tau_1 - \tau_2 = 2(\lambda_1^2 - \lambda_2^2)\left(\frac{\partial W}{\partial I_1} + \lambda_3^2 \frac{\partial W}{\partial I_2}\right) \tag{14.88}$$

$$\tau_2 - \tau_3 = 2(\lambda_2^2 - \lambda_3^2)\left(\frac{\partial W}{\partial I_1} + \lambda_1^2 \frac{\partial W}{\partial I_2}\right) \tag{14.89}$$

$$\tau_3 - \tau_1 = 2(\lambda_3^2 - \lambda_1^2)\left(\frac{\partial W}{\partial I_1} + \lambda_2^2 \frac{\partial W}{\partial I_2}\right) \tag{14.90}$$

Alungirea simplă (compresia uniaxială) reprezintă cazul particular cînd $\lambda_2^2 = \lambda_3^2 = \lambda^{-1}$ respectiv $\tau_2 = \tau_3 = 0$, de unde:

$$W = C_1\left(\lambda_1^2 + \frac{2}{\lambda_1} - 3\right) + C_2\left(\frac{1}{\lambda_1^2} + 2\lambda_1 - 3\right) \tag{14.91}$$

care prin diferențiere după λ_1 conduce la efortul real:

$$\tau = 2\left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda}\right)\left(C_1 + \frac{C_2}{\lambda}\right) \tag{14.92}$$

sau:

$$\tau = 2\left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda}\right)\left(\frac{\partial W}{\partial I_1} + \frac{1}{\lambda} \cdot \frac{\partial W}{\partial I_2}\right) \tag{14.93}$$

Scanned with OKEN Scanner

Forfecarea simplă presupune $\lambda_3 = 1/\lambda_1$, $\lambda_2 = 1$, care introduce în ecuațiile invarianților I_1 și I_2 din relațiile (14.74) și 14.75), conduc la:

$$I_3 - 3 = I_2 - 3 = \lambda_1^2 + \frac{1}{\lambda_1^2} - 2 \tag{14.94}$$

exprimarea efortului fiind:

$$\tau = 2\left(\lambda_1 - \frac{1}{\lambda}\right)\left(\frac{\partial W}{\partial I_1} + \frac{\partial W}{\partial I_2}\right) \tag{14.95}$$

iar în cazul constanței derivatelor parțiale:

$$\tau = 2\left(\lambda_1 \frac{1}{\lambda}\right)(C_1 + C_2) \tag{14.96}$$

Întinderea biaxială poate fi exprimată prin ecuațiile:

$$\tau_1 - \tau_3 = 2C_1(\lambda_1^2 - \lambda_3^2)\left(1 + \frac{C_2}{C_1}\lambda_2^2\right) \text{ ș.a.m.d.} \tag{14.97}$$

unde C_1 și C_2 reprezintă $\partial W/\partial I_1$ respectiv $\partial W/\partial I_2$.

Figurile (14.5 și 14.6) prezintă două cazuri de întindere biaxială pentru o compoziție de cauciuc vulcanizat ca atare și umflat în solvenți [118].

Pentru întindere echibiaxială, relațiile se modifică avîndu-se în vedere că $\lambda_2 = \lambda_3$.

Relații grafice între I_1 și I_2 pentru cazurile particulare de deformări descrise mai sus sînt prezentate în fig. (14.7) [117].

Relația grafică efort-deformare pentru întindere uni și biaxială și forfecare se redă în fig. (14.8) [118 , 119].

Valori pentru C_1 și C_2 se prezintă în tabelul (14.3).

Eforturile depuse pentru aplicarea cu succes a teoriei statistice la comportarea la deformări mari a polimerilor nu au dat satisfacții depline, unanim însușite. În contextul celor descrise mai sus, problema principală în explicarea funcției energiei deformării și în particular, prezența termenului $\partial W/\partial I_2$, respectiv C_2, care descrește cu creșterea lui I_2, a comportat explicații moleculare ale fenomenelor observate, care au avut în vedere: statistica rețelei sau catena negaussiană [120, 121], efectele energiei interne [121, 122, 123], împletirea catenelor [124—128], efecte ireversibile [124, 129—131], efecte de împachetare nealeatoare [130—133].

Desigur că prezentarea sumară a acestui capitol îndeamnă pe cei interesați de a cerceta și alte surse, din care se sugerează doar cîteva [134—147].

Scanned with OKEN Scanner

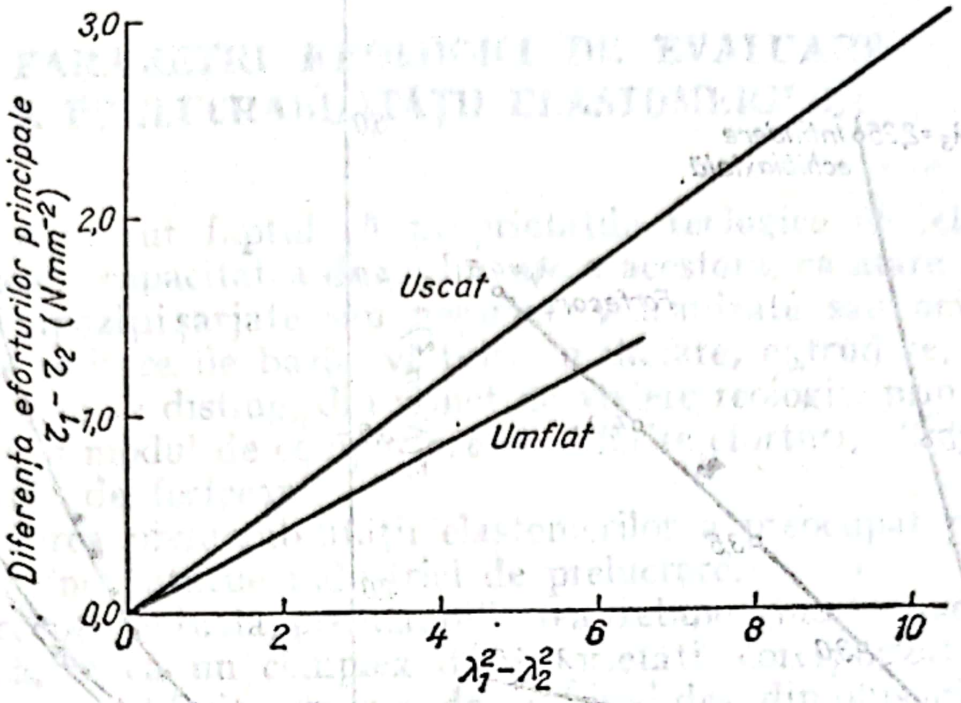


Fig. 14.5 Întindere biaxială. Diferența eforturilor principale $\tau_1 - \tau_2$ funcție de $\lambda_1^2 - \lambda_2^2$ pentru vulcanizate de cauciuc natural în stare neumflată și umflată.

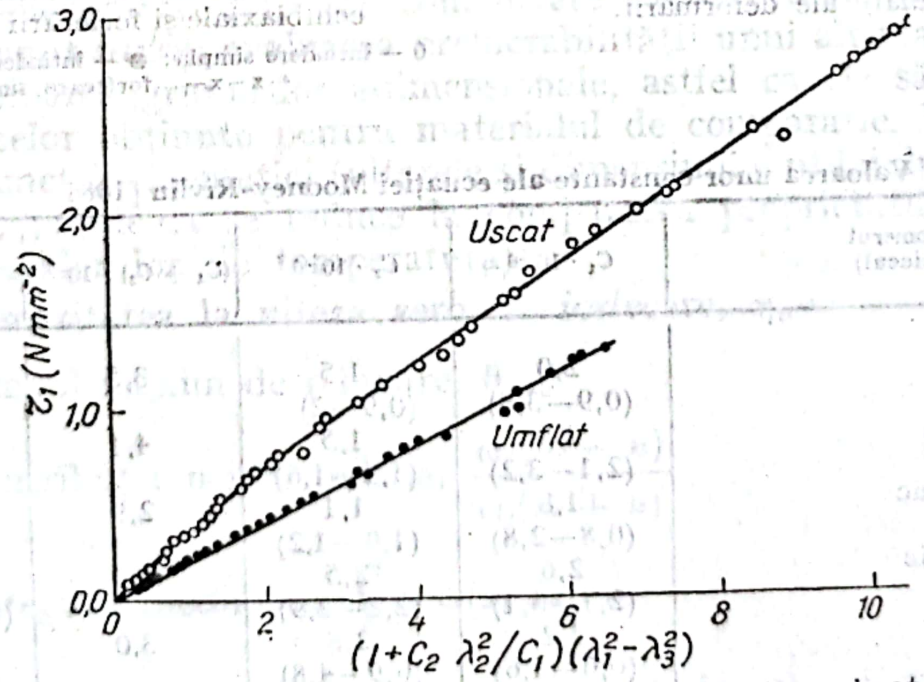


Fig. 14.6 Întindere biaxială. Efortul τ_1 (sau τ_2) exprimat conform ecuației 14.97.
o — vulcanizat neumflat, utilizînd $C_2/C_1 = 0{,}05$; ● — vulcanizat umflat, utilizînd $C_2/C_1 = 0{,}10$.

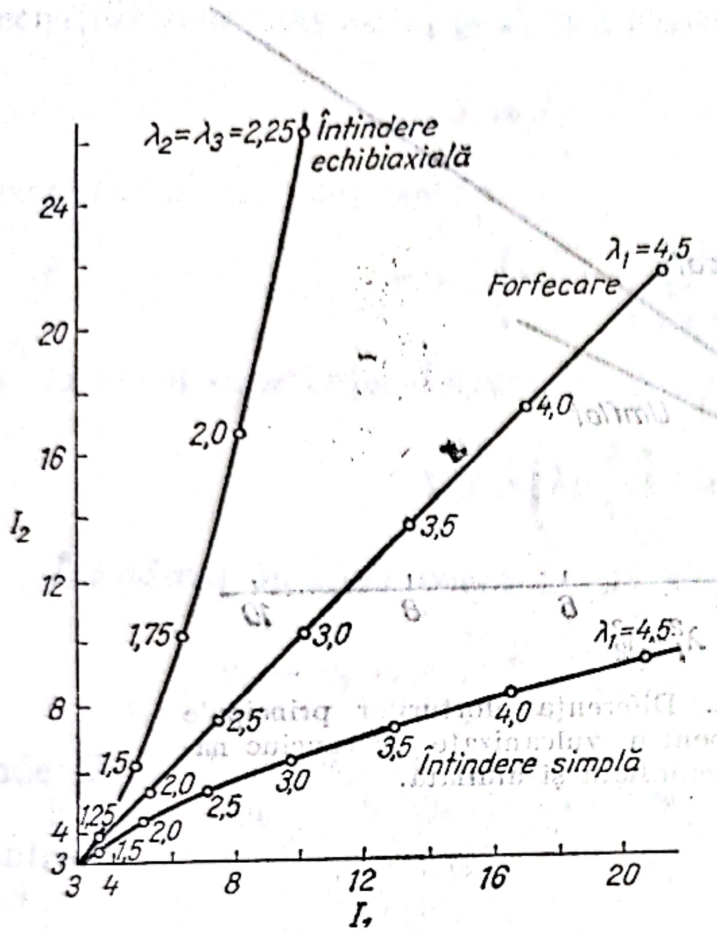


Fig. 14.7 Relații între I_1 și I_2 pentru cazuri particulare ale deformării.

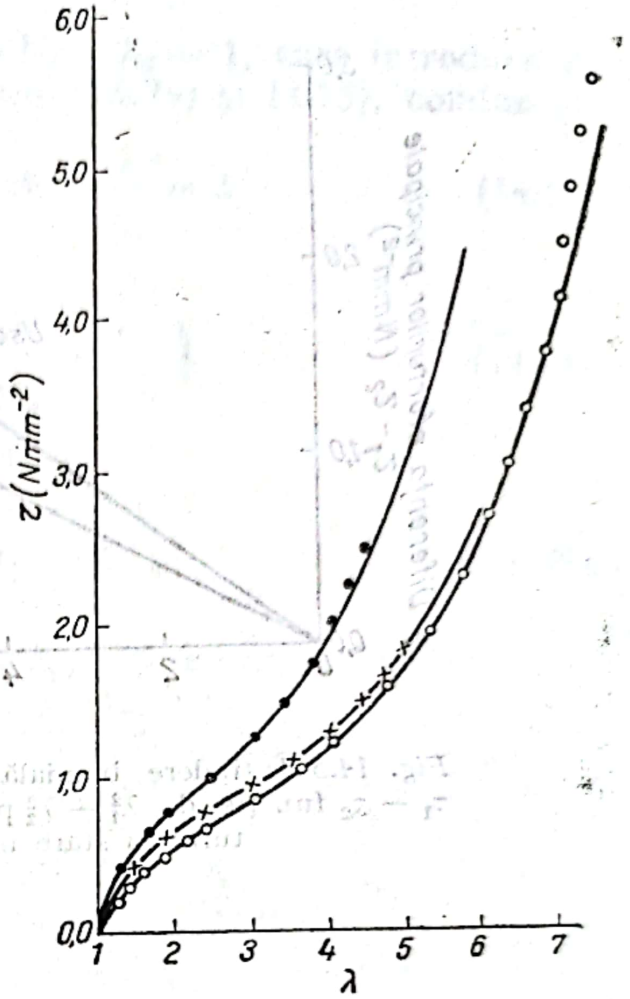


Fig. 14.8 Reprezentarea întinderii simple echibiaxiale și forfecării simple:
0 — întindere simplă; ● — întindere echibiaxială
—x—x— forfecare simplă.

Tabelul 14.

Valoarea unor constante ale ecuației Mooney-Rivlin [108]

Elastomerul (cauciucul)	$C_1 \cdot 10^{-6}$	$C_2 \cdot 10^{-6}$	$(C_1 + C_2) \cdot 10^{-6}$	$C_2/C_1 + C_2$
Natural	2,0 (0,9—3,8)	1,5 (0,9—2)	3,5	0,4 (0,25—0,6)
Butilic	2,6 (2,1—3,2)	1,5 (1,4—1,6)	4,1	0,4 (0,3—0,5)
Butadien-stirenic	1,8 (0,8—2,8)	1,1 (1,0—1,2)	2,9	0,4 (0,3—0,5)
Etilen-propilenic	2,6 (2,1—3,1)	2,5 (2,2—2,9)	5,1	0,5 (0,43—0,55)
Poliacrilic	1,2 (0,6—1,6)	2,8 (0,9—4,8)	3,0	0,5 (0,3—0,8)
Siliconic	0,75 (0,3—1,2)	0,75 (0,3—1,1)	1,5	0,4 (0,25—0,5)
Poliuretanic	3,0 (2,4—3,4)	2,0 (1,8—2,2)	5,0	0,4 (0,38—0,43)

Scanned with OKEN Scanner

14.6. PARAMETRI REOLOGICI DE EVALUARE A PRELUCRABILITĂȚII ELASTOMERILOR

Este cunoscut faptul că proprietățile reologice ale elastomerilor caracterizează capacitatea de prelucrare a acestora, ca atare și sub forma de compoziții șarjate sau nesarjate-vulcanizate sau nevulcanizate, în procese unitare de bază: vălțuire, malaxare, extrudere, calandrare, injectare, care se disting, din punct de vedere reologic, prin fenomenele de curgere și modul de comportare la diferite eforturi, dintre care predomină cele de forfecare.

Evaluarea prelucrabilității elastomerilor a preocupat pe tehnologi încă de la începuturile industriei de prelucrare.

În accepția actuală, prelucrabilitatea trebuie gîndită nu ca o proprietate unică, ci ca un complex de proprietăți, corespunzătoare pentru comportarea în diferite procese, deși cel mai des, din obișnuință, se face referire la prelucrarea pe valț [148].

În aplicarea cunoștințelor reologice la comportarea elastomerilor în procesele de prelucrare pe diferite utilaje tehnologice trebuie reamintit că o caracteristică sintetică este posibilă pe baza unei serii de grupuri adimensionale, conținînd proprietățile materiale și variabilele cinematice. Considerînd cunoscut un material (elastomer sau compoziție pe bază de elastomeri) care are comportare satisfăcătoare la prelucrarea pe un anumit utilaj, evaluarea prelucrabilității unui alt material revine la determinarea grupurilor adimensionale, astfel ca ele să aibă valori similare celor obținute pentru materialul de comparație. Mai departe, dacă parametrii cinematici (vitezele și dimensiunile utilajului) se mențin constanți, problema se reduce la compararea proprietăților materiale (și a funcțiilor lor de temperatură):

— viscozitatea la viteza zero de forfecare, η_0

— timpul maxim de relaxare, θ_{max}

— contribuția nenewtoniană, $\dfrac{\omega_k(m+n)}{\omega_1(m+n)}$

— integrala modulului, $\int_0^t s^n G(s)\,ds$

Numărul mare de proprietăți ce caracterizează un material (și a căror evaluare ar fi tot nepractică) poate fi divizată în cîteva grupe.

Prima dintre acestea se referă la viscozitatea cu partea sa newtoniană și nenewtoniană, care poate fi măsurată într-un viscozimetru

Scanned with OKEN Scanner

Mooney cu viteză variabilă [149]. Dacă se compară laturi diferite din același elastomer (polibutadienă sau copolimer stiren-butadienic) se observă că viscozitatea absolută poate varia mult, dar dependența viscozității nenewtoniene de forfecare este practic aceeași [150].

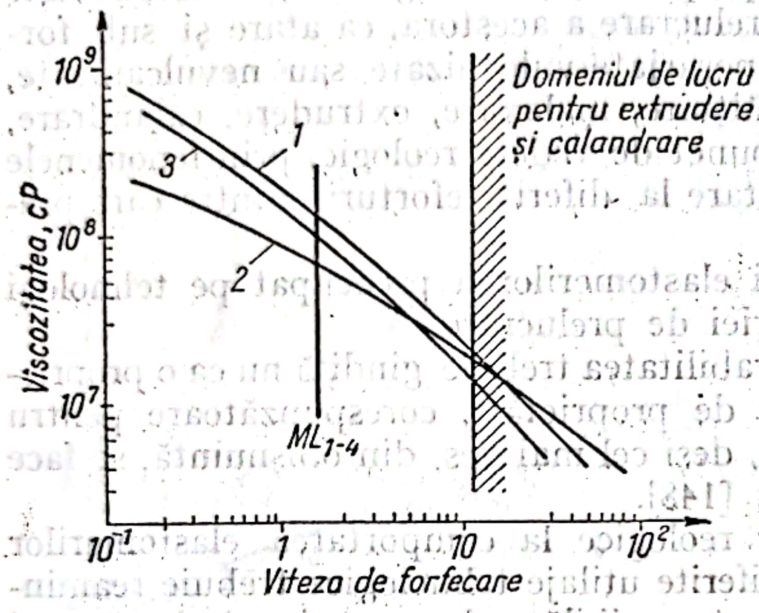


Fig. 14.9 Dependența vîscozității de viteza de forfecare, pentru diferiți elastomeri la 100°C: *1* — cauciuc natural RSS 1; *2* — copolimer stiren butadienic; *3* — poliizobutilenă.

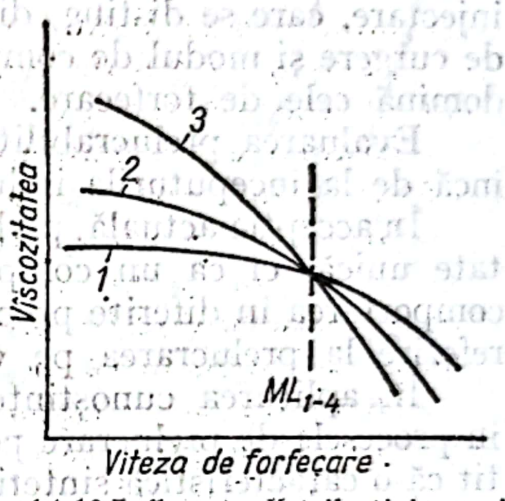


Fig. 14.10 Influența distribuției masei moleculare și a ramificării la același elastomer asupra dependenței viscozității de viteza de forfecare: *1* — elastomer cu distribuție îngustă; *2* — elastomer cu distribuție largă; *3* — elastomer ramificat.

În fig. (14.9) se prezintă dependența viscozității la forfecare zero, de viteza de forfecare pentru elastomeri cu structuri diferite. În fig. (14.10) se arată, la modul general, felul cum distribuția masei moleculare și ramificarea influențează funcția viscozitate-viteza de forfecare pentru un elastomer.

Rezultă clar din aceste figuri că determinarea viscozității Mooney la o singură viteză de forfecare (așa cum se practică în mod obișnuit) poate numai întîmplător să conducă la concluzii exacte în compararea unor elastomeri cu structură chimică sau moleculară diferite. Curbele ce redau funcțiile sînt diferite ca formă și secante, nici măcar ordinea de comportare în laborator nu este sigură că va fi regăsită pe utilajele din fabrică; pentru astfel de cazuri este indispensabil să se obțină o precizare a curbelor prin determinări în mai multe puncte. Dacă însă este vorba de o probă de control, pentru același elastomer din aceeași sursă constantă, specificarea unei viscozități aparente (de exemplu ML_{1-4}) este suficientă pentru fiecare lot.

Scanned with OKEN Scanner

O a doua categorie de proprietăți caracterizează memoria elastică ce se specifică în analiza dimensională prin timpul maxim de relaxare θ_{max}, a cărei semnificație fizică și modul de determinare a fost arătat pe larg în capitolul 14.4

Indicatorii ML_{1-4} și θ_{max} pot servi pentru rezolvarea majorității problemelor curente privind prelucrabilitatea, spre deosebire de alte aspecte (ca ruperea polimerului prin sfîșiere sau granulare, distrucția mecano-chimică, cristalizarea indusă prin deformare) pentru care nu se cunosc încă rezolvări de interes aplicativ în evaluarea prelucrabilității.

Teoria analizei dimensionale dezvoltată de Reynolds [151] și Nusselt [152] constituie în prezent baza proiectării și corelării datelor în domeniul fluidelor newtoniene. Weissenberg [153, 154] și apoi Reiner [155] au sugerat căile pentru adaptarea unor corelări dimensionale și în domeniul fluidelor viscoelastice. O serie de alți autori [57, 58, 75, 156—159] au adus ulterior contribuții importante în acest domeniu.

Faptul că fiecare material are un timp natural (timp propriu) θ_n și că răspunsul lui la acțiunea forțelor exterioare depinde în mare măsură de durata deformării și de timpul natural, era cunoscut încă lui Maxwell. De aceea, raportul între timpul natural, θ_n, și durata t, cît materialul este supus procesului de prelucrare este foarte important. Criteriul adimensional care corelează acești doi factori a fost numit, la propunerea lui Reiner, *numărul Deborah*:

$$Deb = \frac{\text{durata memoriei fluidului}}{\text{durata procesului de deformare}} = \frac{\theta_n}{t} = \frac{\theta_n}{\frac{L_{||}}{v_c}} = \theta_n \frac{v_c}{L_{||}} \qquad (14.98)$$

unde $L_{||}$ este lungimea caracteristică a sistemului, paralel în direcția de curgere, iar v_c este viteza caracteristică.

Un alt *criteriu adimensional* important în prelucrarea elastomerilor poartă numele lui *Weissenberg*:

$$We = \frac{\text{forțele viscoelastice}}{\text{forțele viscoase}} = \frac{\theta_n}{\frac{L_\perp}{v_c}} = \theta_n \frac{v_c}{L_\perp} = \theta_n \dot{\gamma} \qquad (14.99)$$

unde $L_\perp$ este lungimea caracteristică a sistemului, perpendicular pe direcția de curgere, iar $\dot{\gamma}$ viteza de forfecare.

Criteriile Deborah și Weissenberg au fost menționate aici cu prioritate pentru a sublinia importanța timpului natural caracteristic mate-

Scanned with OKEN Scanner

rialului. Așa cum este cunoscut, trecerea fluidelor newtoniene de la curgerea laminară la curgerea turbulentă este evaluată prin *criteriul Reynolds*:

$$Re = \frac{\text{forțele inerțiale}}{\text{forțele viscoase}} = \frac{v_c \rho L_\perp}{\eta} \tag{14.100}$$

și raportul $L_{||}/L_\perp$. Orice tranziție a curgerii materialelor viscoelastice (granularea pe valț, ruperea profilatului la extrudere etc.) va fi caracterizată în consecință printr-o valoare critică $v_c/L_\perp$ și prin proprietatea care face acest raport adimensional; aceasta trebuie să fie un timp caracteristic pentru care s-a propus valoarea determinată prin relația:

$$\theta = -\lim_{t\to\infty}\left[\frac{1}{\frac{\mathrm{dlg}\, G(t)}{\mathrm{d}t}}\right] \tag{14.101}$$

care se transcrie:

$$\lim_{t\to\infty}\left[\frac{\mathrm{dlg}\, G(t)}{\mathrm{dlg}\, t}\right] = -\frac{t}{\theta_{max}} \tag{14.102}$$

În acest caz forțele inerțiale sînt mici, în comparație cu forțele elastice și viscoase, astfel că numărul Reynolds nu este luat în considerare mai departe.

Trecerea de la condițiile experimentale pe modele mici la scara de fabricație industrială reprezintă o altă utilizare importantă a acestei aplicații a analizei dimensionale. Similitudinea geometrică a utilajului industrial cu modelul său de laborator revine la un coeficient:

$$\alpha = \frac{(L_{||})_1}{(L_\perp)_1} = \frac{(L_{||})_2}{(L_\perp)_2} \tag{14.103}$$

de unde urmează:

$$We = \theta_n \frac{v_c}{L_\perp} = \theta_n \frac{v_c}{L_{||}} \cdot \frac{L_{||}}{L_\perp}\, \alpha Deb \tag{14.104}$$

adică raportul $\frac{We}{Deb} = \alpha$ este același pentru model și utilajul de mărime de producție. Aceasta revine la faptul că sistemele dinamic similare au $\theta_n \cdot \frac{v_c}{L}$ identic și, pentru același material, trebuie menținut un raport

Scanned with OKEN Scanner

$\frac{v_c}{L}$ identic. Pe cînd în cazul fluidelor newtoniene trecerea la scară nu este limitată de natura fluidului, pentru fluidele viscoelastice, în general, acest lucru nu mai este posibil așa simplu.

Pînă la acest punct au fost deliberat neglijate efectele neizoterme. Ele pot fi incluse trecînd ecuația (14.45) în formă adimensională cu ajutorul vitezei caracteristice v_c, lungimii caracteristice L și diferenței de temperatură ΔT:

$$\frac{\text{fluxul conductiv de căldură}}{\text{fluxul convectiv de căldură}} = \frac{k}{Lv_c\rho C_v} \tag{14.105}$$

$$\frac{\text{dezvoltarea de căldură}}{\text{fluxul convectiv de căldură}} = \frac{\eta v_v}{\rho C_c L \Delta T} \tag{14.106}$$

Criteriul adimensional (14.105) este reciproca *criteriului Peclet*, iar criteriul (14.106) este numit *criteriul Hersey*. Se observă că, transpunerea la scară pentru același material se poate face pe baza raportului v_c/L păstrat constant, dacă poate fi neglijată conductivitatea sau dacă similaritatea temperaturii poate fi controlată și menținută printr-o intervenție exterioară oarecare.

14.7. REOLOGIA VĂLȚUIRII ELASTOMERILOR

Operația de vălțuire, cea dintîi și cea mai răspîndită, este tratată ca prima operație unitară în prelucrarea elastomerilor.

În tehnologia actuală, valțurile sînt folosite la fabricarea amestecurilor de cauciuc numai în anumite situații, din cauza condițiilor grele de muncă, a productivității scăzute, a tendinței de aglomerare a componentelor pulverulente etc. Destinația lor actuală este mai ales pentru definitivarea compozițiilor executate în malaxoare și preîncălzirea acestora înainte de alimentarea utilajelor de formare (extrudere, calendre, ș.a.)

Volumul încărcăturii, fricția, temperatura și distanța dintre role au un rol important în elaborarea tehnologiilor de fabricare a amestecurilor de cauciuc.

Din analiza mecanismului prelucrării pe valț rezultă că deformarea pur compresivă determină o forfecare laterală; în absența tăierii și

Scanned with OKEN Scanner

întoarcerii foii, amestecarea este corespunzătoare pe direcție circumferențială și mai puțin bună pe direcție axială (mai ales la extremități) și insuficientă în direcția radială.

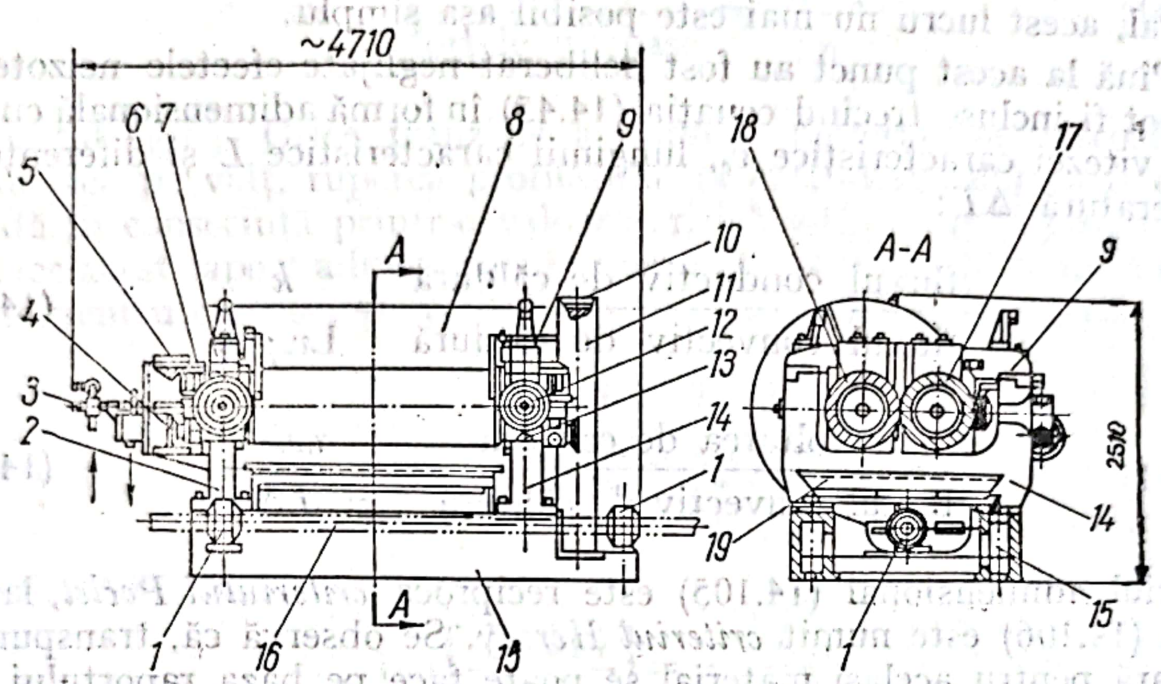


Fig. 14.11 Schema unui valț:

1 — lagărul axului de transmisie; *2, 14* — suporți; *3* — alimentarea răcirii; *4* — carcasa roților de antrenare; *5—10* — roți dințate; *6* — electromotorul dispozitivului de modificare a deschiderii valțului; *7, 9* — traverse; *8* — bara dispozitivului de protecție; *11* — carcasă protectoare; *12* — indicatorul deschiderii valțului; *13* — lagăre; *15* — placă de fundație; *16* — ax de transmisie; *17* — rolă anterioară; *18* — rolă posterioară; *19* — tavă colectoare.

14.7.1. Instabilitatea curgerii

Pentru înțelegerea corectă a comportării elastomerilor pe valț este util să se examineze modul de deformare și curenții de curgere între role, atît pentru o abordare adecvată a analizei teoretice, cît și pentru a aprecia influența proprietăților de adeziune și coeziune asupra caracterului procesului de curgere și aspectul foii formate.

Primul stadiu, la introducerea elastomerului pe valț, este ilustrat în fig. 14.12. Lucrînd cu frictie nulă, stratul de material adiacent rolelor se deplasează cu o viteză egală cu a acestuia, iar restul materialului formează curenți în circuit închis, simetrici, viteza de deplasare inversă fiind mai mică (fig. 14.12, *a*); partea superioară a bancului (*1*) de cauciuc se bombează și tensiunile care apar provoacă apariția de crăpături la elastomerii cu coeziune redusă, dar desfacerea bancului în două părți relativ distincte depinde și de aderența elastomerului la rola valțului.

---

[1]) Rezerva de amestec aflată pe valț, necuprinsă în foaia ce îmbracă rola lucrătoare.

Scanned with OKEN Scanner

În cazul coeziunii puternice, partea superioară a bancului se aplatizează și materialul pătrunde pe o distanță mai mare între role (14.12, *c*.) În cazul vitezei neegale a rolelor, (fig. 14.12, *b*) liniile de curent în mate-

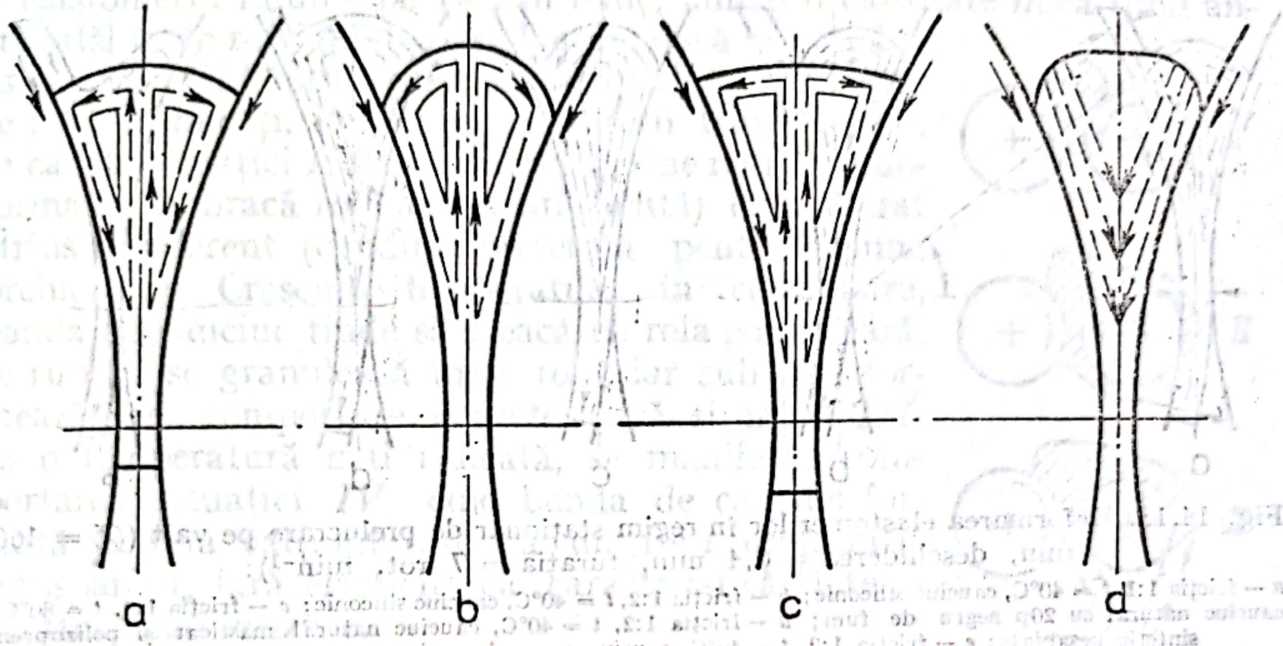


Fig. 14.12. Deformarea elastomerilor pe valț în momentul umplerii deschiderii dintre role ∅ = 160. mm, deschiderea = 0,4 mm, turația = 7 rot. min.$^{-1}$):
a — fricția 1:1, cauciuc natural masticat, poliizopren sintetic, polibutadienă, cauciuc siliconic, cauciuc natural cu 20p negru de fum; *b* — fricția 1:2 același cauciucuri; *c* — fricția 1:1, cauciuc natural nemesticat; *d* — fricția 1:1 cauciuc natural cu 200p negru de fum.

rial se deplasează ușor spre rola lentă; temperaturile rolelor influențează mult și în acest caz. La vălțuirea compozițiilor cu ingrediente active (șarjate) (fig. 14.12, *d*) aspectul este complet diferit, curentul de întoarcere lipsind complet, ca la deformarea termoplastelor.

Procesul staționar de vălțuire după formarea foii pe una din role, este prezentat în fig. 14.13. La lucrul cu fricțiune nulă, (fig. 14.13, *a*) materialul care formează pe rola lucrătoare o foaie mai groasă decît distanța dintre role (de 1,1 pînă la 1,3 ori) este adus în zona de deformare la o grosime mai mică decît aceasta (0,7 pînă la 0,8 din distanța dintre role); în banc se formează două grupuri de curenți, simetrici, din care grupul aderent rolei libere, aderînd la foaia de pe rola lucrătoare, cedează acesteia un strat (0,2 pînă la 0,3 din distanța dintre role). Datorită acestui mod de formare, aspectul suprafeței foii nu depinde numai de calitățile adezive ale polimerului, sau de suprafața rolei ci și de temperatură, turația rolelor și deschiderea dintre ele. Caracteristică este de asemenea și deplasarea materialului în banc, în care zona de curenți aferentă rolei libere este mai mare decît a rolei lucrătoare. Cu creșterea raportului de fricțiune (fig. 14.13, *b*), zona de contracurent a rolei lucră-

toare scade și în jurul raportului 1 : 2 dispare, rămînînd o singură zonă de contracurent; viteza de mișcare a stratului exterior al bancului crește o dată cu creșterea vitezei de schimbare a materialului în banc.

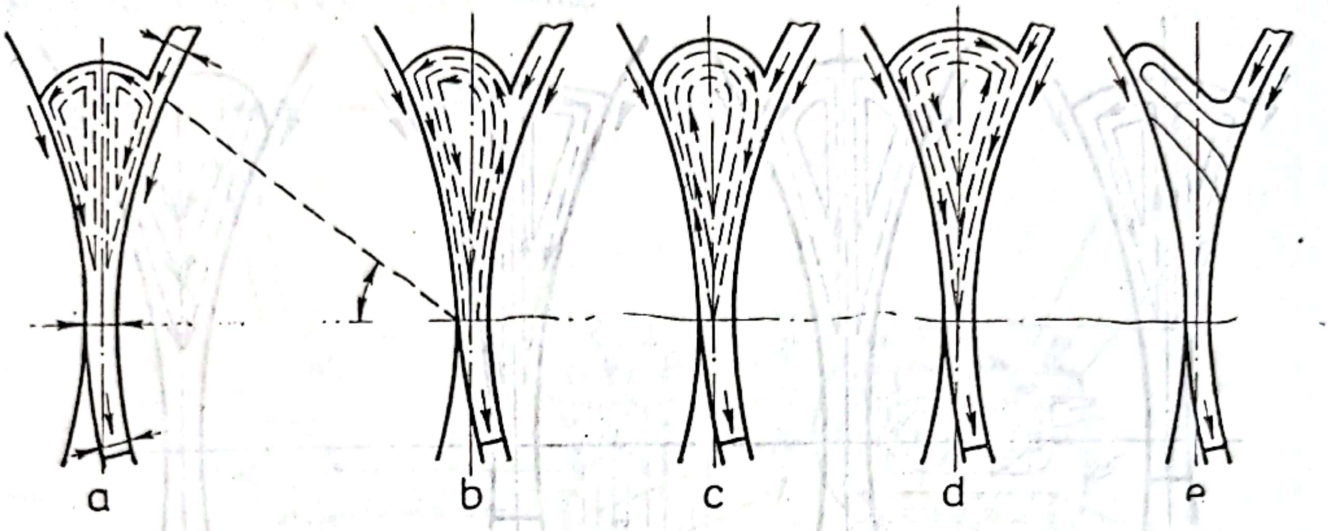


Fig. 14.13. Deformarea elastomerilor în regim staționar de prelucrare pe valț (∅ = 160 mm, deschiderea = 0,4 mm, turația = 7 rot. min^{-1}):

a — fricția 1:1, t = 40°C, cauciuc siliconic; *b* — fricția 1:2, t = 40°C, cauciuc siliconic; *c* — fricția 1:2, t = 80°C, cauciuc natural cu 20p negru de fum; *d* — fricția 1:2, t = 40°C, cauciuc natural masticat și polizopren sintetic neșarjate; *e* — fricția 1:2, t = 40°C, cauciuc natural, șarjat cu 200p negru de fum.

Dacă rola lucrătoare este rola rapidă, la bancul cu fricțiune zona ei de contracurent crește fără ca zona rolei lente să dispară complet (fig. 14.13, *c*). Aceste comportări (fig. 14.13, *a*, *b*, c) sînt caracteristice unor elastomeri neșarjați sau cu șarjare redusă. În cazul altor materiale, la reducerea turației rolelor, sensul de rotație al bancului se schimbă sau se oprește rotația.

Imaginea calitativă a deformării poliizoprenului sintetic și a cauciucului natural masticat (fig. 14.13, *d*) diferă de precedentele prin absența zonei de contracurent a rolei lucrătoare, probabil datorită aderenței mai puternice a materialului la rola liberă și coeziunii sale ridicate.

De regulă, la prelucrarea elastomerilor neșarjați sau puțin șarjați, reîmprospătarea foii se face continuu și în măsură importantă, datorită atît pulsației sistemului polimer, cît și suprafeței mari de contact între curenți cu deplasare în sens contract. Amestecarea axială este dependentă de raportul dintre diametru și lungimea rolei, dar în general nu este importantă.

La prelucrarea compozițiilor de cauciuc natural puternic șarjate (fig. 14.13, *e*) bancul nu se formează și foaia se comportă asemănător materialelor termoplastice.

Comportarea pe valț a elastomerilor a fost studiată inițial în legătură cu prelucrarea polibutadienei stereoregulate [160] cînd s-a menționat asupra instabilității curgerii la vălțuire. Datele respective au fost

Scanned with OKEN Scanner

generalizate de Tokita și White [161, 162, 163, 164] ajungîndu-se la o interpretare sistematică prezentată schematic în fig. 14.14.

La o interpretare calitativă a celor 4 situații se arată că în situația *I* elastomerul rămîne pe valț în banc, numai o cantitate mică fiind antrenată între role (prelucrare lentă); dacă materialul este prea rigid, la forțarea trecerii sale printre role se rupe în bucăți. Pe măsura creșterii temperaturii, în cadrul situației *II*, elastomerul devine mai ușor deformabil, îmbracă rola anterioară (lentă) cu un strat strîns și aderent (condiție preferată pentru o bună prelucrare). Crescînd temperatura în continuare, banda de cauciuc tinde să treacă pe rola posterioară, se rupe și se granulează între role, iar sub rolă formează sac, comportare caracteristică situației *III*. La o temperatură mai ridicată, se manifestă comportarea situației *IV*, cînd banda de cauciuc formată pe rola valțului este ca un film uniform și transparent, fără elasticitatea caracteristică la temperaturi mai scăzute.

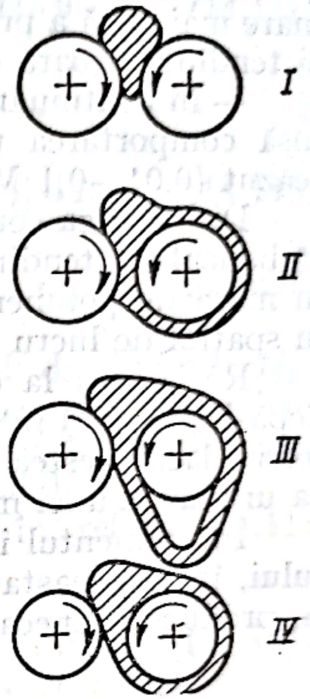


Fig. 14.14. Comportarea elastomerilor pe valț (rola din dreapta este rola lentă).

De obicei, elastomerii nu prezintă distinct toate cele patru situații, iar cauciucul natural și copolimerii stiren-butadienici în emulsie nu manifestă variații importante cu temperatura rămînînd în situația *I* sau *II*. Cis-polibutadiena, copolimerii etilen-propilenici și copolimerii stirenbutadienici în soluție prezintă clar situația *IV* la temperatură ridicată trecînd vizibil în situația *II* la coborîrea temperaturii. Pentru toți elastomerii obținuți în soluție (la aceleași condiții de vălțuire), temperatura de tranziție din situația *IV* și *III* corespunde timpului maxim de relaxare. Situațiile *II* și *IV* se pot prezenta aparent asemănător, dar secțiunea materialului, cît și răspunsul diferit la modificarea condițiilor de vălțuire (viteza, raport de fricție, distanța între role) arată diferențe principale între ele.

Comportarea materialului în situațiile *I*—*IV* este de natură viscoelastică pe un anumit domeniu de temperatură și viteza de deformare. Rigiditatea din situația *I*, aderența la rola din situația *II* și banda aproape liberă din situația *IV* pot fi exprimate prin modulul elastic, în timp ce tendința de sfărîmare din situația *I*, sfîșierea din situația *III* și chiar absența sfîșierii foii de elastomer din situațiile *II* și *IV* pot fi interpretate ca alungiri limită.

Detaliind cele arătate anterior rezultă următoarele:

— la temperatură scăzută și/sau viteza mare de deformare, rigiditatea materialului corespunde unui modul ridicat (situația *I*);

— pe măsura creșterii temperaturii și scăderii vitezei de deformare, scade rigiditatea elastomerului ceea ce corespunde unui modul mai scăzut, dar totuși de o valoare încă ridicată (0,1—1,0 MPa) și crește capacitatea de alungire (situația *II*);

— la o temperatură și mai ridicată, concomitent cu o viteză de deformare mai mică a probei, capacitatea de alungire devine minimă, de unde și tendința ușoară de rupere (situația *III*);

— în continuare, în situația *IV*, s-ar părea o revenire la situația *II* însă comportarea materialului corespunde unui modul de elasticitate scăzut (0,01—0,1 MPa).

Din analiza comportării reologice a materialului în situația *I* rezultă că bancul are tendința de a adera la una din role. Prin rotire, rolele induc în masa de polimer un efort, care se opune tragerii și trecerii acestuia în spațiul de lucru al valțului.

Rezistența la curgere a materialului între rolele valțului poate fi depășită numai în cazul unor eforturi de forfecare în creștere la pereții rolei; dacă acestea depășesc forțele de adeziune nu are loc amestecarea, ca urmare a unei mișcări relative a materialului față de cea a rolei.

În momentul în care compoziția refuză să intre în deschiderea valțului, între aceasta și rolă apare un efort de forfecare limită σ_{crit} la care se produce alunecarea la interfață.

$$\tau_p = \sigma_{crit} \tag{14.107}$$

Abordînd situația ca pe o problemă de fluaj la un material viscoelastic liniar, se poate scrie funcția crescătoare de timp a deformării, unde

$$\gamma(t) = J(t) \cdot \sigma_{crit} \tag{14.108}$$

funcția cantitativă $J(t)$ pentru creep rezultînd din relația

$$\frac{1}{t} = \int_0^t J(t-s)\, G(s)\, ds \tag{14.109}$$

Pentru un model Maxwell cu modul și relaxare proprii, G_n și θ_n rezultă

$$J(t) = \frac{1}{G_n} + \frac{1}{\eta} = \frac{1}{G_n} + \frac{1}{Q_n G_n} \tag{14.110}$$

Timpul necesar pentru trecerea materialului printre rolele unui valț cu diametrul D_x și deschiderea H_x este timpul pentru realizarea deformării de forfecare D_x/H_x, adică:

$$t_{crit} = \theta_n \left[\left(\frac{D_x}{H_x} \right) \left(\frac{G_n}{\sigma_{crit}} \right) - 1 \right] \tag{14.111}$$

Scanned with OKEN Scanner

Folosind spectrul timpilor de relaxare $H(\theta)$, funcția pentru fluaj (relația 14.110) poate fi înlocuită cu:

$$J(t) = \frac{1}{\eta} + \int_{-\infty}^{+\infty} H(\theta)\ [1 - \exp(-t/\theta)]\ \mathrm{d}\ln\theta \qquad (14.112)$$

iar timpul de trecere pe valț devine

$$\frac{D_x}{H_x} = \frac{t\sigma_{crit}}{\eta} + \sigma_{crit}\int_{-\infty}^{+\infty} H(\theta)\ [1 - \exp(-t/\theta)]\ \mathrm{d}\ln\theta \qquad (14.113)$$

care redă mai vizibil influența timpului natural asupra posibilităților de prelucrare pe valț.

Timpul, t, poate fi redus scăzînd θ_n sau mărind deschiderea H_x; aceasta din urmă va influența însă defavorabil dispersarea ingredientelor. Viteza rolelor este importantă numai prin modul cum influențează cîmpul de eforturi ce acționează asupra materialului.

Utilizînd criteriul Weissenberg (relația 14.99) în relația 14.111 rezultă:

$$We\left[\left(\frac{D_x}{H_x}\right)\left(\frac{G_n}{\sigma_{crit}}\right) - 1\right]^{-1} \qquad (14.114)$$

de unde se poate deduce că pentru valori subunitare, materialul se comportă ca un fluid vîscos, pentru valori mai mari ca unitatea devine elastic; pentru valori aproape de unitate, comportarea materialului este foarte complexă.

Dacă pentru același material se crește temperatura și distanța dintre role, scade valoarea We, manifestîndu-se tendința de trecere în situația II.

Pentru stabilizarea comportării caracteristice situației II este nevoie ca energia elastică înmagazinată E, față de energia critică de sfîșiere E_{crit} să fie:

$$E \leqslant E_{crit} \qquad (14.115)$$

Condiția ca energia dezvoltată la fiecare rotație să se relaxeze la rotația următoare este necesar să fie adoptată; în caz contrar valoarea acesteia ar crește continuu, iar la depășirea efortului critic la interfață are loc alunecarea materialului. Desigur, acești parametri sînt influențați de geometria și condițiile de lucru, ceea ce permite aplicarea criteriului Deborah (relația 14.98), astfel:

$$De = \frac{\theta}{t_{rot}} = 2\pi\theta N \qquad (14.116)$$

Scanned with OKEN Scanner

de unde rezultă, spre deosebire de criteriul *We*, influența numai a parametrilor utilajului; de aceea, pentru menținerea unei situații favorabile criterul Deborah trebuie menținut constant.

Relaxarea materialului poate fi influențată favorabil (accelerată) prin ridicarea temperaturii și reducerea vitezei rolelor.

În situația *III*, criteriile Weissenberg și Deborah sînt mici, comportarea curgerii între rolele valțului se apropie de cea a fluidelor ce urmează legea puterii. La limita trecerii din situația *III* în situația *IV* materialul se încrețește, scade tendința de sfîșiere, manifestînd o stabilitate hidrodinamică [165].

O creștere a temperaturii, scăderea vitezei rolelor și o creștere a distanței dintre role favorizează trecerea la situația *IV*, stare controlată hidrodinamic, un criteriu Weissenberg constant caracterizînd această situație.

Aceiași autori, W h i t e și T o k i t a au studiat și experimentat comportarea reologică a materialului la trecerile dintre cele patru situații descrise sumar mai sus.

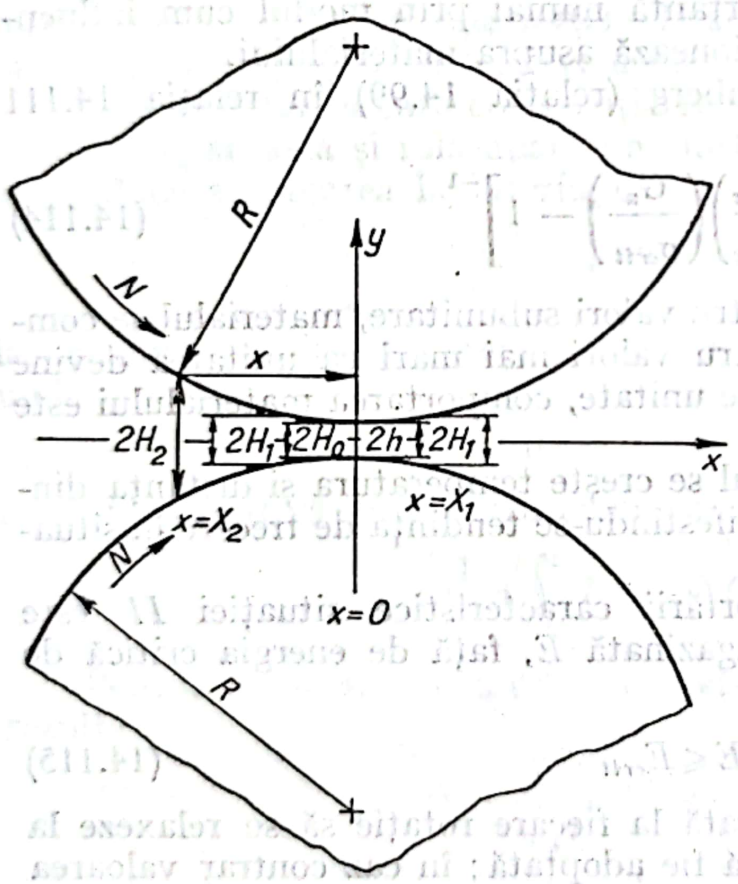


Fig. 14.15. Schema rolelor unui valț.

14.7.2. Ecuațiile de bază

Reologia vălțuirii se poate asemăna cu curgerea între două plăci, ambele în mișcare.

În tratarea simplificată a curgerii se are în vedere cazul curgerii unui fluid newtonian în spațiul de lucru al valțului [166—169]: o curgere laminară, staționară izotermă pentru un fluid necompresibil, făcîndu-se abstracție de deformare rolelor și a alunecării la interfața material-rolă. În fig. 14.15 se prezintă schematic elementele care fac obiectul relațiilor ce urmează.

Se consideră un sistem de coordonate rectangulare cu originea pe axa de simetrie a spațiului dintre role astfel încît direcția y este per-

Scanned with OKEN Scanner

pendiculară pe suprafața rolei, direcția x tangentă la suprafața rolei; datorită simetriei sistemului nu există curgere în direcția z. De asemenea se presupune că spațiul dintre role $2\,h$ este mic în comparație cu lungimea L și diametrul rolelor D,

$$2h \ll D,\ L \tag{14.117}$$

în concordanță cu care ecuația continuității curgerii se simplifică la

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} = 0 \tag{14.118}$$

Deoarece spațiul dintre role este mic în comparație cu curgerea pe direcția x, adică $h = y(0)$,

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} \ll \frac{\partial v_y}{\partial y} \tag{14.119}$$

de unde ecuația continuității se reduce la relația

$$\frac{\partial v_x}{\mathrm{d}x} = 0 \tag{14.120}$$

Dacă se ține seama că presiunea p variază numai în direcția x, curbura rolei este mare în comparație cu spațiul de lucru, se poate aproxima asemănarea cu curgerea între plane paralele tangente la rolele valțului, inclusiv lubrefierea [170—173], în care caz ecuația:

$$\frac{\partial p}{\partial x} = -\frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} = \eta \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} \tag{14.121}$$

La condițiile limită $v_x(\pm h) = U$, unde U reprezintă viteza tangențială la suprafața rolei

$$U = 2\pi N R \tag{14.122}$$

de unde valoarea profilului vitezei este:

$$v_x = U + \frac{y^2 - h^2}{2\eta}\left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x}\right) \tag{14.123}$$

din care se deduce că, pentru un gradient pozitiv al presiunii (în direcția x), $v_x(0) < U$ și pentru un gradient negativ $v_x(0) > U$.

Scanned with OKEN Scanner

Viteza de curgere volumică pe unitatea de lungime a rolei q se obține prin integrarea ecuației 14.123 rezultînd:

$$q = 2\int_0^h v_x \, dy \tag{14.124}$$

$$q = 2\int_0^h \left[U + \left(\frac{y^2 - h^2}{2\eta}\right)\frac{dp}{dx}\right] dy \tag{14.125}$$

$$q = 2h\left(U - \frac{h^2}{3\eta} \cdot \frac{dp}{dx}\right) \tag{14.126}$$

În condițiile vălțuirii staționare, q, este constant și independent față de poziția pe direcția x. În rezolvarea ecuației presiunii după direcția x se admite că viteza este uniformă la ieșirea de pe rolă $v_x(x) = U$, ceea ce se implică $\tau_{yx} = 0$ din relația 14.121, adică gradientul de presiune este zero. Pentru a exprima viteza curgerii în H_1 și U în ecuația 14.126, avem

$$q = 2H_1 \, U \tag{14.127}$$

care conduce la ecuația gradientului de presiune

$$\frac{dp}{dx} = \frac{3\eta U}{H_1^2}\left(1 - \frac{H_1}{h}\right)\left(\frac{H_1}{h}\right)^2 \tag{14.128}$$

Faptul că, distanța dintre role $2h$ este funcție de x, rezultă o relație între aceste mărimi

$$h = H_0 + R - \sqrt{R^2 - x^2} \tag{14.129}$$

care prin dezvoltarea în serie a radicalului și reținerea numai a primilor doi termeni rezultă expresia

$$\frac{h}{H_0} = 1 + \varphi^2 \tag{14.130}$$

în care:

$$\varphi^2 = \frac{x^2}{2RH_0} \tag{14.131}$$

iar prin substituirea acestora în ecuația 14.128 după integrare se obține

$$p = \frac{3\eta U}{4H_0}\sqrt{\frac{R}{2H_0}}\left\{\left[\frac{\varphi^2 - 1 - 5\partial^2 - 3\varphi^2\partial^2}{(1 + \varphi^2)^2}\right]\varphi + (1 - 3\,\partial^2)\,\mathrm{tg}^{-1}\varphi + C(\delta)\right. \tag{14.132}$$

Scanned with OKEN Scanner

unde:

$$\delta^2 = \frac{X_1^2}{2RH_0} \tag{14.133}$$

Constanta de integrare se obține din condiția $p = 0$ la $\varphi = \delta$, sub forma

$$C(\delta) = \frac{(1 + 3\delta^2)}{(1 + \delta^2)}\,\delta - (1 - 3\delta^2)\,\mathrm{tg}^{-1}\,\delta \tag{14.134}$$

și poate fi aproximată [167] prin $C(\delta) \cong 5\delta^3$.

Din ecuația 14.126 rezultă că în punctul $\varphi = \delta$ presiunea este zero, iar pentru $\varphi = -\delta$ prezintă un maximum reprezentat prin relația

$$p_{max} = \frac{3\eta U}{4H_0}\sqrt{\frac{R}{2H_0}}\,[2C(\delta)] \cong \frac{15\eta U\delta^3}{2H_0}\sqrt{\frac{R}{2H_0}} \tag{14.135}$$

Raportul presiunilor sau presiunea relativă p/p_{max} se obține din ecuațiile 14.132 și 14.135 rezultînd

$$\frac{p}{p_{max}} = \frac{1}{2}\left[1 + \frac{f(\varphi,\ \delta)}{5\delta^3}\right] \tag{14.136}$$

$$f(\varphi,\ \delta) = \left[\frac{\varphi^2 - 1 - 5\delta^2 - 3\varphi^2\delta^2}{(1 + \delta^2)^2}\right]\varphi + (1 + 3\delta^2)\,\mathrm{tg}^{-1}\,\varphi \tag{14.137}$$

Funcție de dependența între mărimile adimensionale φ și δ rezultă cîteva valori reprezentative ale raportului presiunilor

pentru $\varphi = -\delta$ $f(\varphi,\ \delta) = 5\delta^3$ și $(p/p_{max}) = 1$ (14.138)

pentru $\varphi = 0$ $f(\theta,\ \delta) = 0$ și $(p/p_{max}) = 1/2$ (14.139)

pentru $\varphi = \delta$ $f(\varphi,\ \delta) = -5\delta^3$ și $(p/p_{max}) = 0$ (14.140)

În fig. 14.16 [167] se prezintă grafic relațiile dintre mărimile adimensionale φ și δ pentru p/p_{max} din care se constată că pentru oricare valoare a lui δ există o anumită poziție în care presiunea devine zero, reprezentată de X_2, poziție în care materialul este apucat de rolă.

Această relație între δ și X_2 obținută prin $p = 0$ în ecuația 14.132 pentru $\varphi_2 = X_2/\sqrt{2RH_0}$ este prezentată grafic în fig. 14.17 [174], de unde se constată că ambii termeni sînt negativi. Profilul presiunilor de-a lungul suprafeței rolei pentru curgerea simetrică au fost comparate experimental pentru curgerea newtoniană și nenewtoniană; B e r g e n

Scanned with OKEN Scanner

și Scott [175], în urma unor experimentări au elaborat teoria pentru fluidele newtoniene, datele experimentale prezentînd o concordanță perfectă în zona maximului cu datele teoretice, apropiată în regiunea

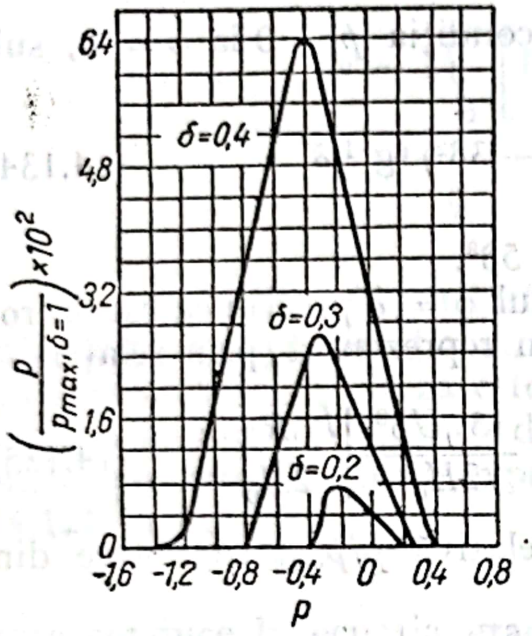


Fig. 14.16. Curbele profilelor presiunii între rolele unui valț.

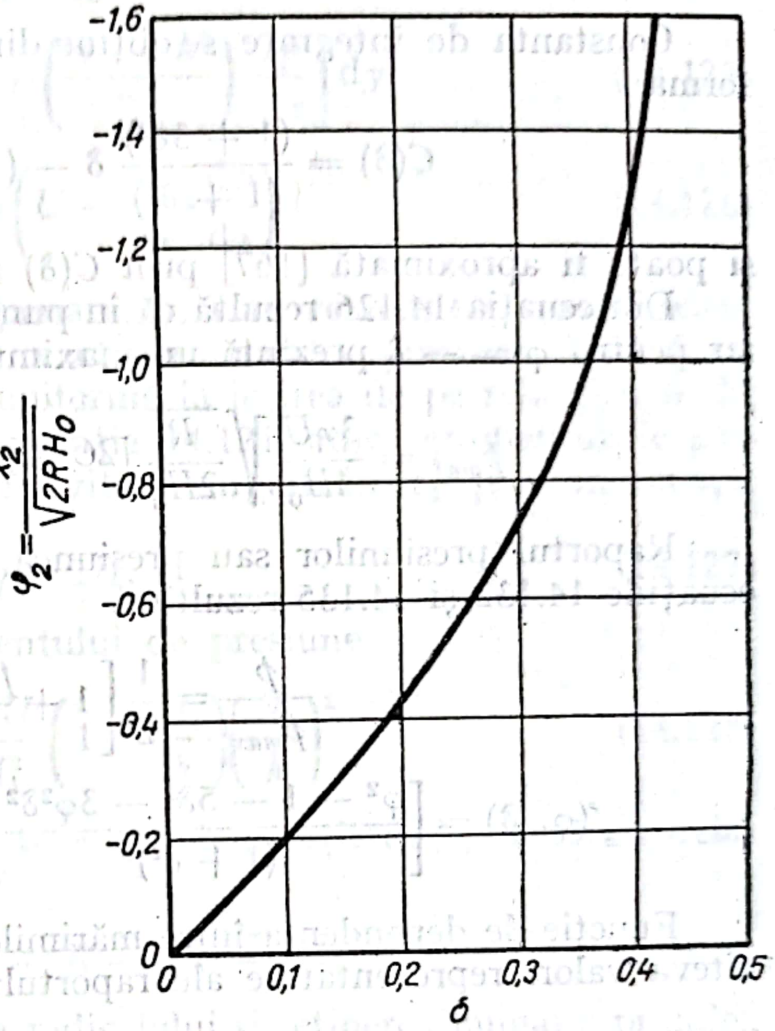


Fig. 14.17 Relația între φ_2 (funcția φ pentru cazul $x = X_2$) și δ în poziția în care polimerul se desprinde de rolă ($x = X_1$)

$\varphi = -\delta$ și pronunțat diferită pentru $\varphi < -\delta$, respectiv, presiunea măsurată are valori mai mari decît presiunea calculată.

Distribuția vitezelor se obține prin substituția ecuației 14.128 în ecuația 14.123, utilizînd ecuațiile 14.130, 14.131 și 14.133.

$$u_x = 1 + \frac{3}{2}\frac{(1-\lambda^2)(\delta^2-\varphi^2)}{(1+\varphi)^2} \qquad (14.141)$$

unde

$$u_x = v_x/U \text{ și } \lambda = Y/H$$

Din relația 14.141 rezultă că viteza relativă într-un punct este funcție de coordonatele (schimbă variabila independentă x) și λ ale acestuia și de parametrul δ.

Scanned with OKEN Scanner

Din aceeaşi relaţie se constată că pentru $\varphi = \pm \delta$ raportul vitezelor devine unitar şi $v_x = U$, de unde rezultă că la părăsirea rolei, într-un punct simetric cu axa OY, viteza materialului pe secţiunea transversală

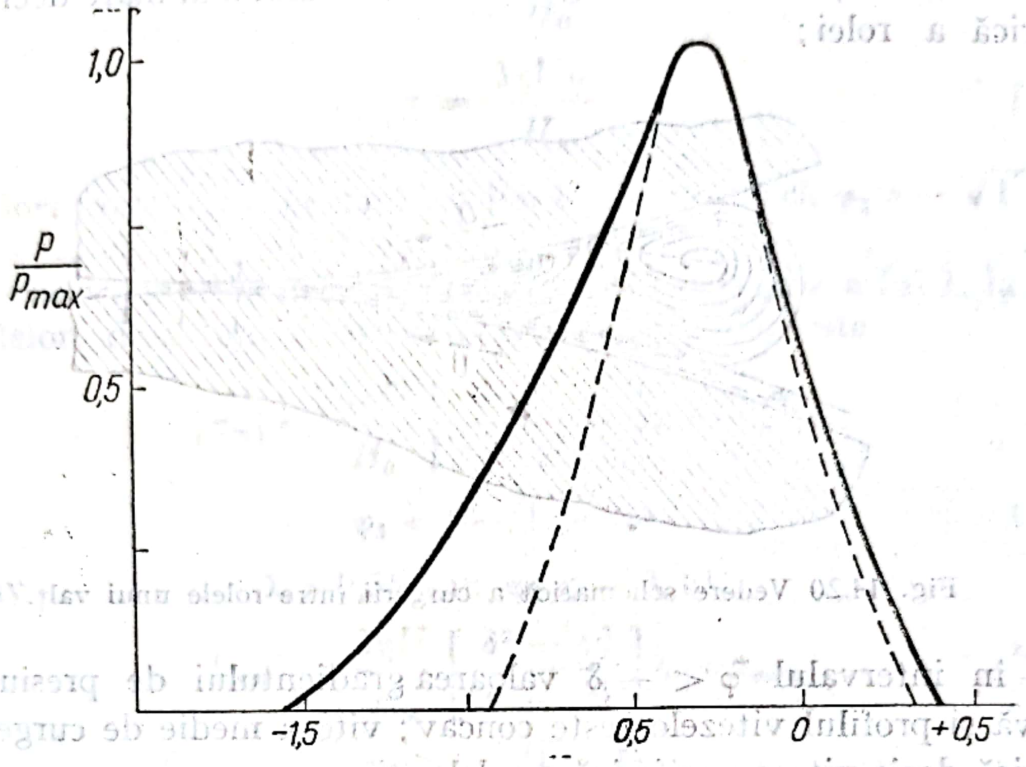


Fig. 14.18 Profilul presiunilor pe un valţ:
——— experimental; – – – – – teoretic.

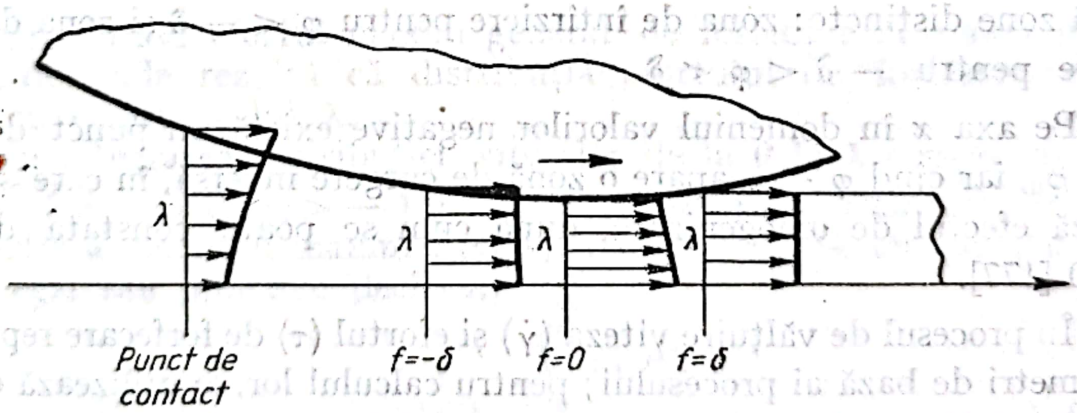


Fig. 14.19 Profilul vitezelor între role pentru $\delta^2 = 0{,}1$ din ecuaţia 14.141.

este egală şi constantă cu viteza periferică a rolelor şi conform relaţiilor 14.138—14.140 în primul punct presiunea este zero, iar în cel de al doilea punct are valoare maximă.

În fig. 14.19 se prezintă grupul vitezelor cu diferite secţiuni de curgere de unde rezultă următoarele [176]:

— pentru $\varphi = \pm \delta$ secţiunile prezintă profiluri plane;

Scanned with OKEN Scanner

— în secțiunea $\varphi = -\delta$ presiunea este maximă, de unde în intervalul $-\delta > \varphi > \delta$ gradientul de presiune este negativ, profilul vitezelor fiind convex și viteza de curgere a materialului mai mare decît viteza periferică a rolei;

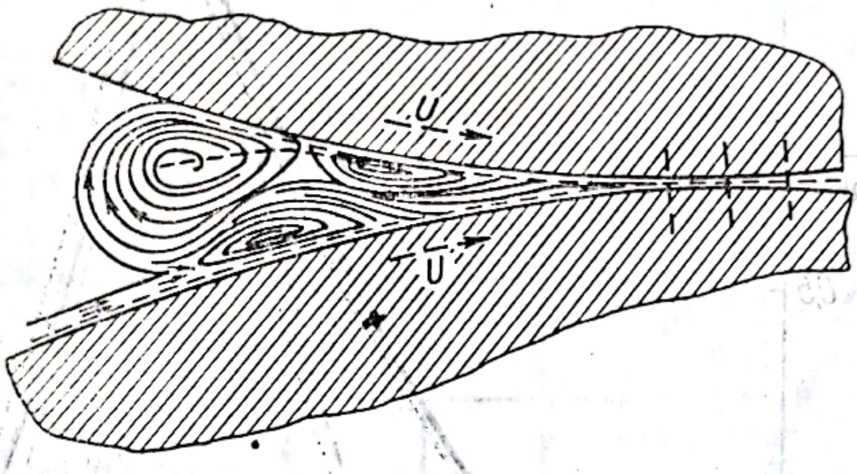


Fig. 14.20 Vedere schematică a curgerii între rolele unui valț.

— în intervalul $\varphi < -\delta$ valoarea gradientului de presiune este pozitivă și profilul vitezelor este concav; viteza medie de curgere fiind mai mică decît viteza periferică a rolelor;

— zona neutră situată la $\varphi = -\delta$ împarte spațiul de curgere în două zone distincte: zona de întîrziere pentru $\varphi < -\delta$ și zona de accelerare pentru $-\delta < \varphi < \delta$

Pe axa x în domeniul valorilor negative există un punct de stagnare φ_0, iar cînd $\varphi < \varphi_0$ apare o zonă de curgere inversă, în care se accetuiază efectul de omogenizare, după cum se poate constata din fig. 14.20 [177].

În procesul de vălțuire viteza ($\dot{\gamma}$) și efortul (τ) de forfecare reprezintă parametri de bază ai procesului; pentru calculul lor, se utilizează ecuația distribuției vitezei de curgere 14.141 și datele relației 14.130, de unde se obține:

$$\dot{\gamma} = \frac{3U(\varphi^2 - \delta^2)}{H_0(1 + \varphi^2)^2} \tag{14.142}$$

$$\tau = \frac{3\eta U(\delta^2 - \varphi^2)}{H_0(1 + \varphi^2)^2} \tag{14.143}$$

Valori extreme ale vitezei și efortului de forfecare la suprafața rolei apar la $\varphi = 0$, cînd distanța dintre role este minimă

$$\dot{\gamma} = \frac{3U\delta^2}{H_0} \tag{14.144}$$

$$\tau = \frac{3\eta U\delta^2}{H_0} \tag{14.145}$$

însă valori maxime în general au loc la $\varphi = \varphi_2$ dacă $\varphi_2 > -\sqrt{1+2\delta^2}$ și la $\varphi = -\sqrt{1+2\delta^2}$ dacă $\varphi_2 < -\sqrt{1+\delta^2}$.

Efortul maxim de forfecare pentru oricare poziție a lui λ la suprafața rolelor, de-a lungul distanței dintre acestea, este

$$|\tau_m| = \frac{3\eta U}{H_0}\left[\frac{1}{4(1+\delta^2)}\right]\lambda = \tau_{max}\lambda$$

pentru $\varphi_2 < -\sqrt{1+2\delta^2}$ (14.146)

respectiv $\lambda > 0{,}38$ sau $\varphi_2 < -1{,}135$

și $$|\tau_m| = \frac{3\eta U}{H_0}\left[\frac{\delta^2-\varphi_2^2}{(1+\varphi_2^2)^2}\right]\lambda = \tau_{max} \tag{14.147}$$

cînd $\varphi_2 > -\sqrt{1+\delta^2}$

respectiv $\lambda < 0{,}38$ sau $\varphi_2 > -1{,}135$

τ_{max} reprezentînd efortul maxim general de forfecare al sistemului la $\lambda = 1$, de unde rezultă că distribuția efortului de forfecare crește liniar cu creșterea lui λ.

Prin integrarea distribuției vitezelor de la 0 la λ pentru $\varphi_2 > -\sqrt{2+3\delta^2}$ (adică $\varphi_2 > -1{,}6$ sau $\delta < 0{,}425$) se obține funcția de distribuție a efortului maxim $F(\tau_{max})$, care manifestă un efort de forfecare egal sau mai mic decît τ_m.

$$F(\tau_m) = \frac{\int_0^\lambda u_x\, d\lambda}{\int_0^1 u_x\, d\lambda} \tag{14.148}$$

care împreună cu ecuația 14.141 și integrare conduce la

$$F(\tau_m) = \frac{1}{2}\lambda(1+\lambda^2)$$

pentru $$-\sqrt{2+3\delta^2} < \varphi_2 < -\sqrt{1+2\delta^2} \qquad (14.149)$$

$$(1{,}6 < \varphi_2 < -1{,}135 \text{ sau } 0{,}38 < \delta < 0{,}425)$$

și $$F(\tau_m) = \lambda\left(\frac{1+\varphi_2^2}{1+\delta^2}\right)\left[1+\frac{\delta^2-\varphi_2^2}{2(1+\varphi_2^2)}(3-\lambda^2)\right] \qquad (14.150)$$

pentru $$\varphi_2 > +\sqrt{1+\delta^2}$$

$$(\varphi_2 > -1{,}135 \text{ sau } \delta < 0{,}38)$$

care apoi introduse în 14.116 și 14.147 conduc la distribuțiile efortului de forfecare

$$F(\tau_m) = \frac{1}{2}\frac{\tau_m}{\tau_{max}}\left[1+\left(\frac{\tau_m}{\tau_{max}}\right)^2\right] \qquad (14.151)$$

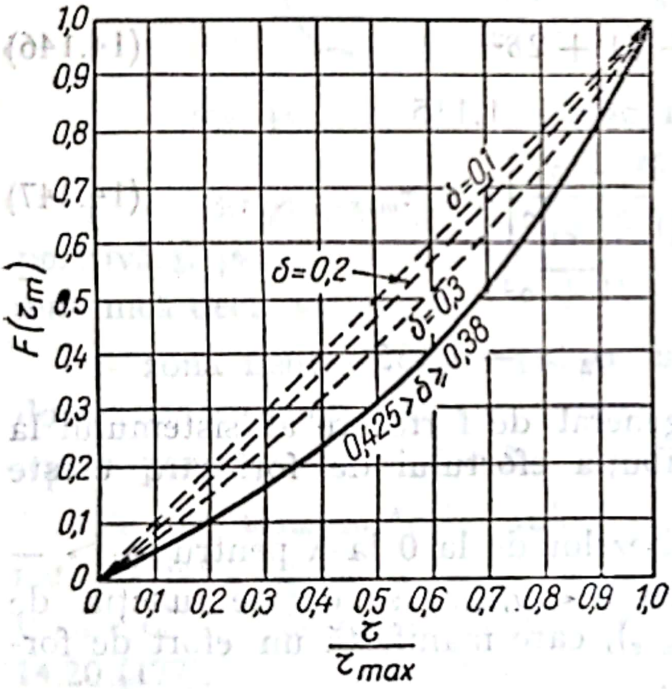


Fig. 14.21 Funcția distribuției efortului maxim de forfecare pe un valț, $F(\tau_m)$ pentru un lichid newtonian. Curba continuă pentru $-\sqrt{2+\delta^2} < \varphi_2 < -\sqrt{1+2\delta^2}$, curbele întrerupte pentru $\varphi_2 > -\sqrt{1+2\delta^2}$; τ_{max} din relația 14.146.

pentru

$$-\sqrt{2+\delta^2} < \varphi_2 < -\sqrt{1+\delta^2}$$

și

$$F(\tau_m) = \frac{\tau_m}{\tau_{max}}\left(\frac{1+\varphi_2^2}{1+\delta^2}\right)\left\{1+\frac{\delta^2-\varphi_2^2}{2(1+\delta_2^2)}\left[3-\left(\frac{\tau_m}{\tau_{max}}\right)^2\right]\right\} \qquad (14.152)$$

pentru

$$\varphi_2 > -\sqrt{1+\delta^2}$$

Relația grafică $F(\tau_m)$ și τ_m/τ_{max} se prezintă în fig. 14.21 din analiza căreia se constată că pe măsură că δ se apropie de zero, distribuția devine lineară, cînd 50% din materialul care părăsește spațiul dintre role suportă un efort de forfecare maxim sau mai mic decît τ_{max}; pe măsura creșterii valorii lui δ distribuția se îngustează dar chiar la $\delta > 0{,}38$ aproape 30% din material suportă un efort de forfecare maxim sau sub τ_{max}, de unde se poate deduce că valoarea lui τ_{max} crește cu δ în domeniul $\delta < 0{,}38$.

Scanned with OKEN Scanner

Folosind ecuația 14.141 făcînd înlocuirea $\lambda = 1$ se obține puterea indusă P_i în rolele valțului:

$$P_i = 2UL\sqrt{2RH}\int_{\varphi_2}^{\delta} \tau_{yx}(1)\, d\varphi \qquad (14.153)$$

L este lungimea rolei
din care prin integrare rezultă

$$P_i = 3\eta LU^2 \sqrt{\frac{2R}{H_0}} \int(\delta) \qquad (14.154)$$

unde

$$\int(\delta) = (1 - \delta^2)[\mathrm{tg}^{-1}\,\delta - \mathrm{tg}^{-1}\,\varphi_2] - \left[\frac{(\delta - \varphi_2)(1 - \varphi_2\delta)}{(1 + \varphi_2)^2}\right] \qquad (14.155)$$

Forța care tinde să separe cele două role se obține prin integrarea relației presiunii din 14.136 care acționează pe suprafața rolelor conform relației

$$F_s = L \cdot \sqrt{2RH_0}\int_{\varphi_2}^{\delta} p\, d\rho \qquad (14.156)$$

care dă

$$F_s = \frac{3\eta URL}{4H_0}\, g(\delta) \qquad (14.157)$$

unde

$$g(\delta) = \left(\frac{\delta - \varphi_2}{1 + \varphi_2^2}\right)[-\varphi_2 - \delta - 5\delta^3(1 + \varphi^2)] + \\ + (1 - 3\delta^2)[\delta\,\mathrm{tg}^{-1}\,\delta - \varphi_2\,\mathrm{tg}^{-1}\,\varphi_2)] \qquad (14.158)$$

Relațiile grafice evaluate între $\int(\delta) - \delta$ și $g(\delta) - \delta$ sînt redate în fig. 14.22 (174) și 14.23 (167)

În contextul relațiilor dintre parametri geometrici și de curgere din procesul de vălțuire se prezintă fig. 14.24 [177] în care V reprezintă volumul total al polimerului pe rolele valțului iar V_0 volumul minim, H_0, R și δ avînd semnificațiile cunoscute.

Instabilitatea curgerii pe valț specifică prelucrării elastomerilor sau compozițiilor acestora, prezentată în cap. 14.7.1 denotă că între rolele valțului curge un flux cu comportare nenewtoniană, care respectă legea puterii.

Scanned with OKEN Scanner

În acest caz, ecuația momentului este:

$$\frac{dp}{dx} = \frac{d\tau}{dy} \tag{14.159}$$

$$\frac{dp}{dx} = \frac{d}{dy}\left(\eta \frac{dv_x}{dy}\right) \tag{14.160}$$

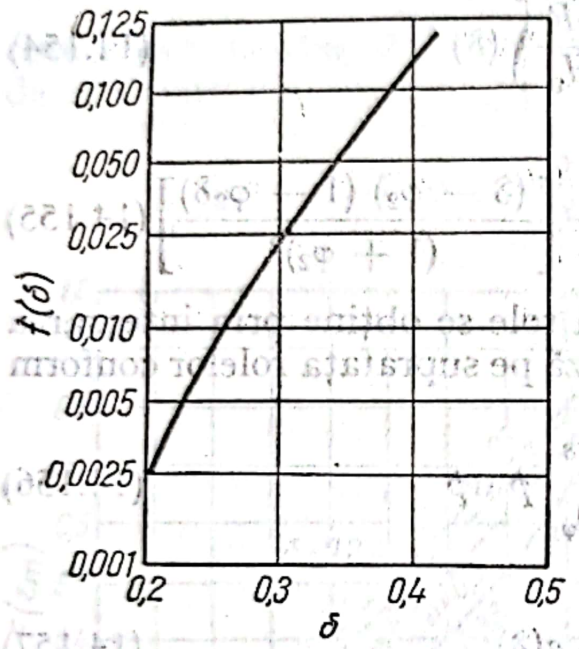


Fig. 14.22 Relația dintre $f(\delta)$ și δ din ecuația 14.155.

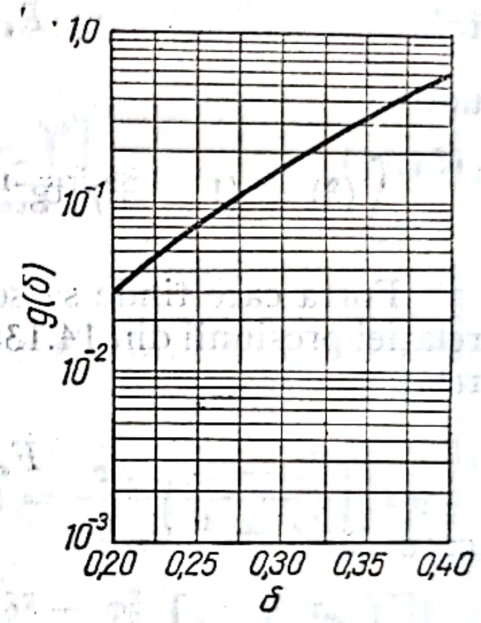


Fig. 14.23 Relația $g(\delta)-\delta$ din ecuația 14.158

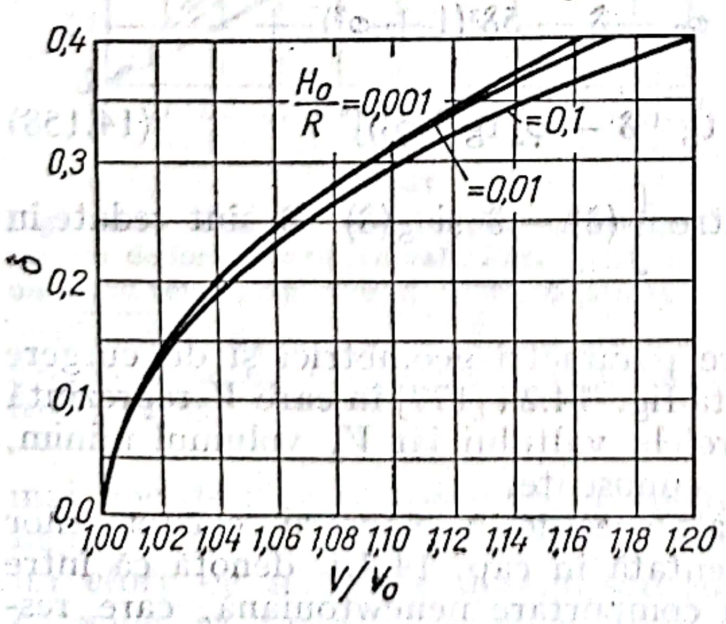


Fig. 14.24 Determinarea lui δ funcție de parametrii V/V_0 și H_0/R.

care prin integrare, avînd totodată în vedere că η nu este o constantă ci depinde de viteza de forfecare, rezultă:

$$y\frac{dp}{dx} = \tau = \eta \frac{dv_x}{dy} \tag{14.161}$$

de unde prin eliminarea lui y din ambele părți

$$dv_x = \frac{1}{dp/dx}\frac{\tau}{\eta}d\tau \tag{14.162}$$

Scanned with OKEN Scanner

care prin integrare conduce la:

$$v_x = U - \frac{1}{\mathrm{d}p/\mathrm{d}x}\int_{\tau}^{\tau_L}\left(\frac{\tau}{\eta}\right)\mathrm{d}\tau \qquad (14.163)$$

Debitul volumic al materialului pe unitatea de lungime a generatoarei rolei este:

$$q = \frac{2}{(\mathrm{d}p/\mathrm{d}x)}\int_{0}^{\tau_L} v_x\,\mathrm{d}\tau \qquad (14.164)$$

care introdusă în 14.163 se obține:

$$q = \frac{2U}{\mathrm{d}p/\mathrm{d}x}\tau_L - \frac{2}{(\mathrm{d}p/\mathrm{d}x)^2}\int_{\tau}^{\tau_L}\int_{\tau}^{\tau_L}\left(\frac{\tau}{\eta}\right)\mathrm{d}\tau\,\mathrm{d}\tau \qquad (14.165)$$

Din ecuația 14.160 efortul de forfecare la suprafața rolei este:

$$\tau_L = \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x}H_0(1+\varphi^2) \qquad (14.166)$$

unde:

$$y = h = H_0(1+\varphi^2) \qquad (14.167)$$

iar prin substituție în ecuația 14.165 se obține:

$$q = 2UH_0(1+\varphi^2) - \frac{2}{(\mathrm{d}p/\mathrm{d}x)^2}\int_{0}^{\tau_L}\int_{\tau}^{\tau_L}\left(\frac{\tau}{\eta}\right)\mathrm{d}\tau\,\mathrm{d}\tau \qquad (14.168)$$

dar

$$q = 2UH_0(1+\delta^2) \qquad (14.169)$$

de aceea rezultă că ecuația 14.168 devine

$$\varphi^2 - \delta^2 = \frac{1}{UH_0(\mathrm{d}p/\mathrm{d}x)^2}\int_{0}^{\tau_L}\int_{\tau}^{\tau_L}\left(\frac{\tau}{\eta}\right)\mathrm{d}\tau\,\mathrm{d}\tau \qquad (14.170)$$

care este echivalentă cu:

$$\varphi^2 - \delta^2 = \frac{1}{UH_0(\mathrm{d}p/\mathrm{d}x)}\int_{0}^{\tau}\frac{\tau^2}{\eta}\,\mathrm{d}\tau \qquad (14.171)$$

În condițiile materialului care respectă legea puterii:

$$\eta = \eta_0\left|\frac{\tau}{\tau_0}\right|^{(n-1)/n} \qquad (14.172)$$

Scanned with OKEN Scanner

care introdusă în ecuația 14.166 conduce la:

$$\varphi^2 - \delta^2 = \frac{\pm n\tau_0^{(n-1)/n}}{(2n+1)\,UH_0\eta_0(\mathrm{d}p/\mathrm{d}x)^2}\,|\tau_L|^{(2n+1)/n} \qquad (14.173)$$

unde în cazul $\delta^2 > \varphi^2$ se reține semnul negativ, iar prin combinarea 14.164 și 14.173, și rezolvarea pentru gradientul de presiune rezultă

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}\varphi} = \frac{k(\varphi^2 - \delta^2)^n}{(1+\varphi^2)^{2n+1}} \quad \varphi^2 > \delta^2 \qquad (14.174)$$

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}\varphi} = \frac{-k(\varphi^2 - \delta^2)^n}{(1+\varphi^2)^{2n+1}} \quad \delta^2 > \varphi^2 \qquad (14.175)$$

unde

$$k = \left(\frac{2n+1}{n}\right)^n \left(\frac{U\eta_0}{H_0\tau_0}\right)^n \frac{\tau_0}{H_0} \qquad (14.176)$$

În condițiile lui $n > 1$ gradientul de presiune este mai scăzut decît în cazul fluidelor newtoniene, ceea ce se poate constata din comparația cu ecuația:

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}\varphi} = \frac{6\eta U}{H_0\sqrt{2H_0/R}}\left[\frac{\varphi - \delta^2}{(1+\varphi^2)^3}\right] \qquad (14.177)$$

ce rezultă din exprimarea sub forma $\mathrm{d}p/\mathrm{d}\varphi$ a ecuației 14.128 după introducerea mărimilor adimensionale φ și δ. Dacă se ține seama de faptul că presiunea în cazul materialelor care urmează legea puterii poate scădea pînă la 5—10% din cea a unui fluid newtonian [178] pentru aceeași η_0, de unde consecința unei dispersii mai reduse a componentelor datorită dezvoltării unor eforturi de forfecare mai mici.

Exprimarea întinderii la curgere rezultă din relațiile cuprinzînd componentele eforturilor normale τ_{xx} și τ_{yy} și de forfecare τ_{xy}

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{\partial \tau_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{xx}}{\partial x} \qquad (14.179)$$

$$\frac{\partial p}{\partial y} = \frac{\partial \tau_{yy}}{\partial y} \qquad (14.180)$$

a căror derivate parțiale în x și y conduc la

$$\frac{\partial^2 \tau_{xy}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial x \partial y}(\tau_{xx} - \tau_{yy}) = 0 \qquad (14.181)$$

Scanned with OKEN Scanner

În cazul cînd efortul normal are o contribuție însemnată asupra curgerii între rolele valțului, ambii termeni au același ordin de mărime, adică

$$\frac{\tau_{xy}}{H_0^2} = \frac{\tau_{xx} - \tau_{yy}}{R - H_0} \tag{14.182}$$

$$\tau_{xx} - \tau_{yy} = (R/H_0)\,\tau_{xy} \tag{14.183}$$

$$\tau_{xx} - \tau_{yy} = 10^2 \tau_{xy} \tag{14.184}$$

ceea ce arată că eforturile normale pot avea o contribuție majoră în curgerea longitudinală, cînd diferența dintre ele are o valoare egală cu 100 ori efortul de forfecare.

Curgerea fluidelor newtoniene între rolele unui valț ce lucrează cu fricțiune a fost tratată teoretic de P e a r s o n [173] și T o r n e r [179]

Din studiul modificării vitezei de curgere în zona de lucru a valțului, funcție de variația distanței dintre role, aceasta se explică printr-un fenomen de orientare a macromoleculelor polimerului, ceea ce justifică vitezele mai mici de deformare la întindere, situație caracteristică fluidelor newtoniene, dar care, în cazul materialelor viscoelastice, cum sînt elastomerii, se complică, manifestîndu-se printr-o curgere instabilă, descrisă la subcap. 14.7.1

14.7.3. Transpunerea la scară

În cazul unui fluid cu comportare newtoniană, relația eforturilor maxime de forfecare pentru transpunerea la scară pentru două valțuri (*1* și *2*) este

$$\tau_{max,1} = \tau_{max,2} \tag{14.185}$$

iar în cazul situației $\varphi = 0$, respectiv a valorilor extreme cînd distanța dintre role este minimă, avem

$$\frac{q_1}{U_1 H_{01}^2 R_1} = \frac{q_2}{U_2 H_{02}^2 R_2} \tag{14.186}$$

respectiv

$$\frac{U_2}{U_1} = \left[\frac{q_2}{q_1}\right]^2 \left[\frac{R_1}{R_2}\right] \left[\frac{H_{01}}{R_{02}}\right]^2 \tag{14.187}$$

Scanned with OKEN Scanner

care în cazul utilizării vitezei de rotație N, cînd $U = 2\pi RN$ rezultă

$$\frac{U_2}{U_1} = \frac{R_2 N_2}{R_1 N_1} \tag{14.188}$$

$$\frac{N_2}{N_1} = \left[\frac{q_2}{q_1}\right]^2 \left[\frac{R_1}{R_2}\right]^2 \left[\frac{H_{01}}{H_{02}}\right]^2 \tag{14.189}$$

În cazul elastomerilor, pornind de la ecuația momentului exprimată pentru τ în relațiile 14.159—14.161 și 14.174 se obține

$$\tau = \frac{k\rho(\varphi^2 - \delta^2)^n}{(1 + \varphi^2)^{2n+1}} \tag{14.190}$$

pentru care valoarea maximă τ_{max} este

$$\tau_{max} = \left[\frac{2n+1}{n}\right]^n \left[\frac{U\eta_0}{H_0\tau_0}\right]^n \left[\frac{\tau_0}{H_0}\right] \left[\frac{H_0}{(2RH_0)^{1/2}}\right] \left[\frac{q^2}{8U^2RH_0}\right] \tag{14.191}$$

Pentru același material, avînd deci τ_0, η_0 și n egale, obținem:

$$\frac{U_2}{U_1} = \left[\frac{q_2}{q_1}\right]^2 \left[\frac{R_1}{R_2}\right]^{1+\frac{1}{2n}} \left[\frac{H_{01}}{H_{02}}\right]^{2-\frac{1}{2n}} \tag{14.192}$$

$$\frac{N_2}{N_1} = \left[\frac{q_2}{q_1}\right]^2 \left[\frac{R_1}{R_2}\right]^{2+\frac{1}{2n}} \left[\frac{H_{01}}{H_{02}}\right]^{2-\frac{1}{2n}} \tag{14.193}$$

Calculul deformației totale la trecerea prin spațiul dintre role se poate calcula cu ajutorul vitezei medii de forfecare,

$$\gamma = \overline{\dot{\gamma}} t$$

$$\gamma = \frac{2\int_0^{\xi/2}\int_{-\delta}^{\delta} u\dot{\gamma}\,\frac{d\varphi}{u}\,d\rho}{2\int_0^{\xi/2}\int_{-\delta}^{\delta} u\,\frac{d\varphi}{u}\,d\rho} \tag{14.194}$$

timpul de trecere a unei particule pe o anumită creștere a distanței parcurse fiind

$$dt = \frac{d\varphi}{u} \tag{14.195}$$

Scanned with OKEN Scanner

și

$$\dot{\gamma} = \frac{6U\rho}{\xi H_0} \frac{(\varphi^2 - \delta^2)}{(1+\varphi^2)^3} \tag{14.196}$$

care introdusă în 14.194 și prin integrare conduce la

$$\gamma = \frac{\iint \dot{\gamma}\, d\varphi\, d\rho}{\iint d\varphi\, d\rho} = \frac{\frac{3}{2}\frac{U\xi\delta}{H_0}}{\xi\delta\left[\frac{\delta}{3}+1\right]} = \frac{3}{2}\cdot\frac{U}{H_0}\cdot\frac{1}{\frac{\delta}{3}+1} \tag{14.197}$$

după care transpunerea la scară pentru deformația totală la forfecare în forma generală este $\gamma_1 = \gamma_2$.

Utilizînd relațiile 14.126 și 14.127 pentru $\delta = q/2U(2RH_0)^{1/2}$ și rezolvînd raportul vitezelor de deformare se obține:

$$\frac{U_2}{U_1} = \frac{H_{02}}{H_{01}} \frac{\frac{q_1^2}{8U_1^2R_1H_{01}}+3}{\frac{q_2^2}{8U_2^2R_2H_{02}}+3} \tag{14.198}$$

expresie care poate fi simplificată pe baza relației 14.126 cînd

$$q = 2UH_0 \tag{14.199}$$

care introdusă în 14.198 devine

$$\frac{U_2}{U_1} = \frac{H_{02}}{H_{01}} \cdot \frac{(H_{02}/8R_1)+3}{(H_{02}/8R_2)+3} \tag{14.200}$$

în care dacă se ține seama de 14.117, respectiv că $H_0/R \ll 1$, rezultă

$$\frac{U_2}{U_1} \simeq \frac{H_{02}}{H_{01}} \simeq 1 \tag{14.201}$$

care arată că pentru un spațiu dintre role constant la o viteză periferică a rolelor constanta se poate considera o deformare la forfecare constanta.

Calculul deformării totale γ_T rezultă din deformarea la fiecare trecere γ și numărul total de treceri N_T

$$\gamma_T = \gamma N_T \tag{14.102}$$

Scanned with OKEN Scanner

care în cazul unor viteze ale rolelor cunoscute și stabilite conform celor ce rezultă din relația 14.201, se obține:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{R_1 H_{02}}{R_2 H_{01}} \tag{14.203}$$

care în cazul timpilor de amestecare fixați de ecuația 14.202

$$N_T = N t_m \tag{14.204}$$

$$\frac{N_{T2}}{N_{T1}} = 1 \tag{14.205}$$

$$\frac{t_{m2}}{t_{m1}} = \frac{N_1}{N_2} = \frac{R_2}{R_1} \cdot \frac{H_{01}}{H_{02}} \tag{14.206}$$

care arată că timpii de amestecare sînt în relație directă cu creșterea razei rolelor valțului.

Dacă deformarea totală se menține constantă dar poate varia deformarea la o trecere printre rolele valțului, atunci

$$\gamma_1 N_1 t_{m1} = \gamma_2 N_2 t_{m2} \tag{14.207}$$

de unde rezultă

$$\frac{t_{m2}}{t_{m1}} = \frac{H_{02}}{H_{01}} \cdot \frac{R_1}{R_2} \left[\frac{N_1}{N_2}\right]^2 \tag{14.208}$$

care exprimă fixarea timpului de amestecare prin elemente geometrice caracteristice unui valț, anume spațiul dintre role, diametrul rolelor și numărul de rotații.

O transpunere la scară între un fluid newtonian și altul nenewtonian, în cazul unui efort maxim de forfecare constant, pentru același tip de valț și aceeași viscozitate a fluidului la viteza zero de forfecare se poate exprima astfel:

$$A_N = N_2/N_1 \tag{14.209}$$

pentru fluidul newtonian și

$$A_{nN} = N_2/N_1 \tag{14.210}$$

pentru fluidul nenewtonian.

Pentru simplificare se utilizează expresiile:

$$a = q_2/q_1 \geqslant 1 \tag{14.211}$$

$$b = H_{01}/H_{02} \sim 1 \tag{14.212}$$

$$c = R_1/R_2 < 1 \tag{14.213}$$

Scanned with OKEN Scanner

care conform relației 14.189

$$A_N = a^2 b^2 c^2 \tag{14.214}$$

și conform relației 14.193

$$A_{nN} = a^2 b^{2+\frac{1}{2n}} \gamma^{2-\frac{1}{n}} \tag{14.215}$$

după care rezultă

$$\frac{A_N}{A_{nN}} = b^{\frac{1}{2n}} \gamma^{-\frac{1}{2n}} \tag{14.216}$$

În funcție de dimensiunile relative ale rolelor și distanța dintre role, raportul vitezelor poate fi diferit sau egal pentru cele două materiale; cînd este convenabil ca distanța dintre role să fie constantă; $b \sim 1$ comparată cu modificarea razelor rolelor, raportul vitezelor rolelor trebuie să fie mai mare pentru fluidul nenewtonian.

O sistematizare a posibilităților de transpunere, la scară de la un valț de laborator pe unul industrial a fost făcută [178] avîndu-se în vedere similaritatea geometriei valțurilor, efortul maxim de forfecare, deformarea totală prin forfecare, timpul de malaxare, criteriile Weissenberg/Deborah.

În primul caz se consideră constante raporturile

$$\frac{R_1}{H_{01}} = \frac{R_2}{H_{02}} \tag{14.217}$$

variabilele N_2, t_2 și M_2 (cantitatea totală a materialului pe role) urmînd a fi fixate, t_2 și M_2 prin specificația tehnologică, iar N_2 prin ajustarea vitezei rolelor, lucru greu de realizat, ceea ce face ca acest criteriu de transpunere la scară să nu fie utilizat.

Pentru fluide newtoniene, menținerea constantă a efortului maxim de forfecare conform relației 14.189, la care se ține seama de materiale cu viscozități diferite datorită unor temperaturi diferite, conduce la

$$\frac{N_2}{N_1} = \left[\frac{q_2}{q_1}\right]^2 \left[\frac{\eta_2}{\eta_1}\right] \left[\frac{H_{01}}{H_{02}}\right]^2 \left[\frac{R_1}{R_2}\right]^2 \tag{14.218}$$

care, pentru q din relația 14.199, se simplifică la

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{\eta_1}{\eta_2} \tag{14.219}$$

Același lucru, pentru fluidele viscoelastice, care urmează legea puterii, s-a prezentat în relațiile 14.159—14.184.

Scanned with OKEN Scanner

La menținerea constantă a timpului de amestecare se consideră cunoscute η_1 și η_2, funcție de temperatura rolelor celor două valțuri și că o anumită fracție a particulelor cuprinse într-o unitate de volum a materialului este supusă forfecării la o trecere printre rolele valțului, de unde relația:

$$\frac{q_1}{M_1} = \frac{q_2 t_2}{M_2} \tag{14.220}$$

care introdusă în relația 14.199 se modifică la

$$\frac{t_2}{t_1} = \left[\frac{M_2}{M_1}\right]\left[\frac{R_1}{R_2}\right]\frac{N_1}{N_2}\left[\frac{H_{01}}{H_{02}}\right] \tag{14.221}$$

care arată proporționalitatea directă a timpului de amestecare cu cantitatea de material supusă operației de vălțuire și inversă cu dimensiunea rolelor valțului.

Deformarea totală din relația 14.197 se poate exprima prin:

$$\gamma_T = \gamma_1 P_1 = \gamma_2 P_2 \tag{14.222}$$

unde P reprezintă numărul de treceri a fiecărui element de material prin spațiul dintre role, adică

$$P = qt/M \tag{14.223}$$

de unde, folosind ecuația 14.197 se obține:

$$\frac{t_2}{t_1} = \left[\frac{M_2}{M_1}\right]\left[\frac{N_1}{N_2}\right]^2\left[\frac{R_1}{R_2}\right]^2 \tag{14.224}$$

Conform celor arătate în cap. 14.7 la transpunerea la scară, pentru menținerea unui regim de curgere similar, se evită situațiile *I* și *III*, menținîndu-se constante criteriile Weissenberg și Deborah astfel:

$$\frac{\theta_1 R_1 N_1}{H_{01}} = \frac{\theta_2 R_2 N_2}{H_{02}} \tag{14.225}$$

pentru criteriul Weissenberg și

$$\theta_1 N_1 = \theta_2 N_2 \tag{14.226}$$

pentru criteriul Deborah.

În cazul cînd memoria temperaturii este aceeași pentru ambele valțuri, θ este același, criteriul *De* este același ca pentru un fluid newtonian.

Scanned with OKEN Scanner

La transpunerea la scară menținînd De constant, respectiv la aceeași viteză a rolelor crește numărul Weissenberg. Dacă se menține We constant atunci

$$\frac{De_2}{De_1} = \frac{\theta_2 N_2}{\theta_1 N_1} = \frac{R_1}{R_2} \cdot \frac{H_{02}}{H_{01}} \tag{14.227}$$

ceea ce arată că numărul De scade, curgerea rămînînd stabilă.

Relația 14.225 sub altă formă pentru rezolvarea vitezelor rolelor valțului,

$$\frac{N_2}{N_1} = \left[\frac{H_{02}}{H_{01}}\right]\left[\frac{R_1}{R_2}\right]\left[\frac{\theta_1}{\theta_2}\right] \tag{14.228}$$

introdusă în 14.224 permite fixarea timpului de amestecare la un efort de forfecare constant.

14.8. REOLOGIA MALAXĂRII

Prelucrarea elastomerilor și compozițiilor acestora conținînd o gamă relativ largă de componente a fost introdusă în industrie în perioada interbelică, după ce în anul 1916, Fernely H. Banbury înscrisese primul patent pentru un astfel de utilaj. În principiu, reprezintă o dezvoltare a amestecătoarelor cu lame în Z, în construcție robustă, închise într-o cameră avînd forma interioară a doi cilindri secanți, de unde și denumirea, utilizată destul de frecvent, de malaxoare capsulate.

Operarea tipică a amestecării în malaxoare Banbury (fig. 14.25 și 14.26) începe cu introducerea elastomerului prin deschiderea superioară, care apoi este închisă cu un piston și elastomerul este supus distrucției (masticării) prin mișcarea rotorilor la fiecare rotație o parte din conținut fiind prinsă între vîrfurile rotorilor și peretele camerei; distanța dintre aceștia fiind mică, viteza de forfecare este mare, fiind însoțită de încălzire considerabilă. Vitezele diferite ale rotorilor și geometria complexă a acestora (fig. 14.27) și a camerei determină o circulație complicată a materialului inclusiv curenți de deplasare în sens contrar.

După o perioadă anumită de timp, sau la atingerea unei temperaturi prescrise, se ridică pistonul și se introduc concomitent sau cu o anumită secvență alți constituenți ai compoziției (ingrediente active, plastifianți, agenți de protecție etc.). După închidere operația de amestecare continuă, forfecarea intensivă favorizînd dispersarea ingre-

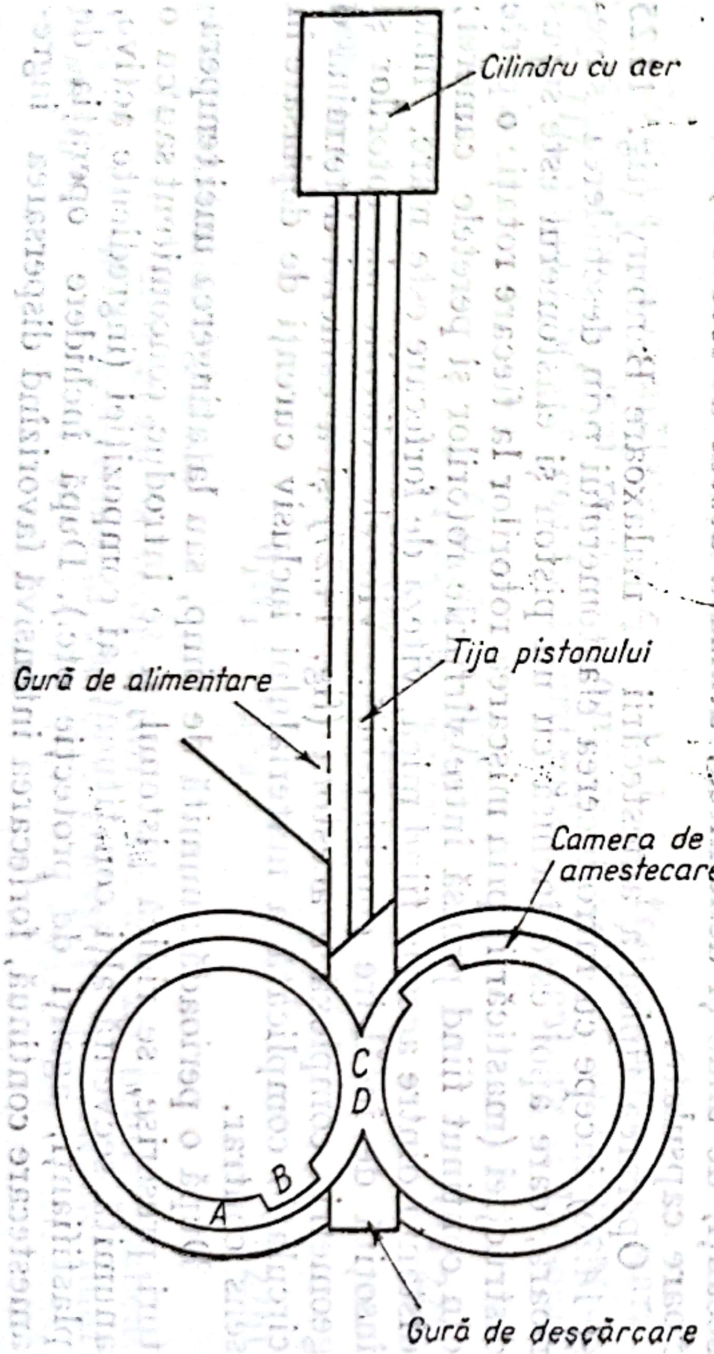


Fig. 14.25 Vedere schematică a unui malaxor închis.

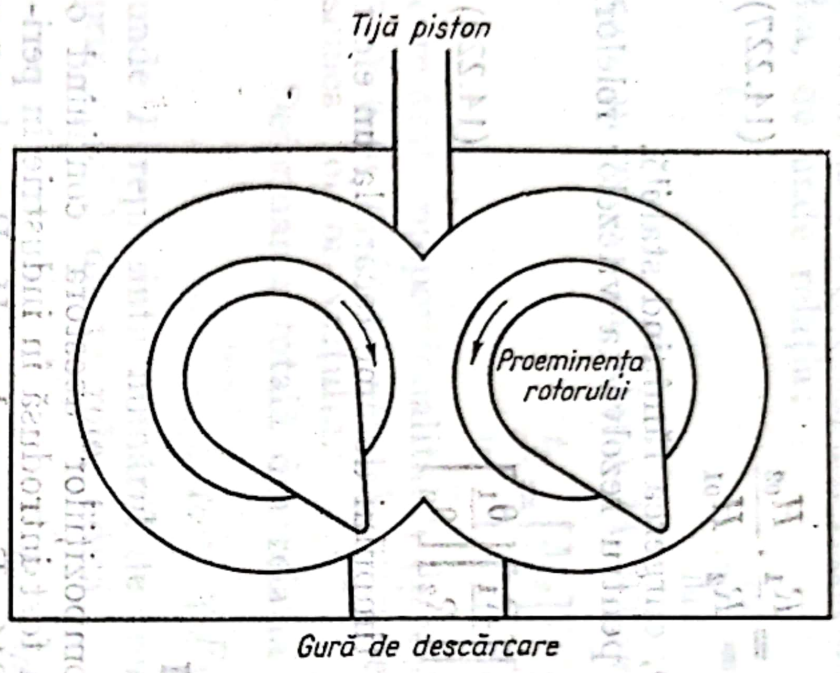
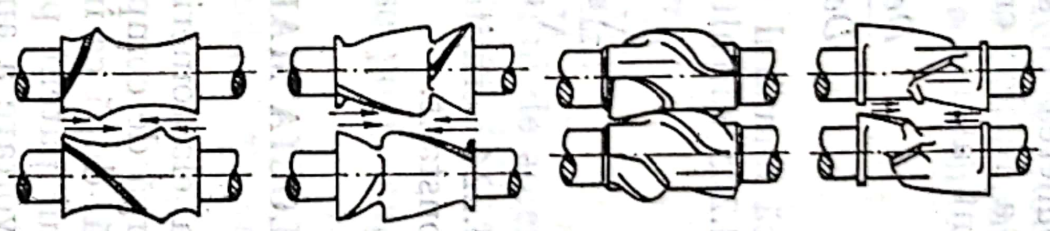


Fig. 14.26 Secțiune prin camera de amestecare a unui malaxor.



← Fig. 14.27 Rotori cu diferite geometrii.

dientelor. Acesta este procedeul uzual de amestecare, dar pentru anumite scopuri se recomandă și practicarea unor cicluri inversate (upside-down). Întregul proces are loc sub presiunea exercitată din partea superioară de către piston. Amestecul care iese din malaxor pentru a trece la prelucrarea ulterioară (pe valț, în extruder sau din nou în malaxor) se prezintă ca o masă imperfect omogenizată care mai poate conține plastifiant sau alte componente nedispersate.

Pentru procesul de amestecare în malaxor, sistemele de automatizare pot permite stabilirea ciclului, respectiv descărcarea compoziției menținînd constant unul din parametrii timp, temperatură, energie, căldura dezvoltată, care pot fi influențați de creșterea vitezei rotorilor a presiunii pistonului, a temperaturii apei de răcire, a viscozității compoziției, sau a volumului de amestecare.

Încercările de a reduce timpul de prelucrare în malaxor au fost orientate spre mărirea vitezei rotorilor; pe cînd inițial se lucra cu 20 rot $\cdot$ min^{-1}, în timp, s-a ajuns la 40 rot $\cdot$ min^{-1} și chiar 60 rot. min^{-1}. Presiunea exercitată asupra compoziției din malaxor este iarăși un factor care poate contribui la reducerea ciclului de amestecare.

Studiul cantitativ al procesului de amestecare în malaxorul Banbury este deosebit de complex din considerente geometrice, din cauza apariției unor fenomene tranzitorii de deformare și datorită interacțiunii elastomer-componente, care fac ca sistemul să se depărteze de modelul materialului reologic continuu. Dacă materialul are tendința de a se granula pe valț, probabil că același lucru se întîmplă și în malaxor și formarea unui material coerent are loc numai după introducerea componentelor active și plastifiantului; frecvent însă, se lucrează cu sisteme de doi sau trei elastomeri, dintre care cel puțin unul are comportare bună la prelucrare.

În procesul de malaxare, spre deosebire de amestecarea simplă, în care creșterea entropiei sistemului nu afectează starea fizică a componentelor [180—182], particulele acestora fiind supuse unor mișcări de la o poziție la alta, atribuindu-se și denumirea de amestecare extensivă, mărimea agregatelor unor componente, ca de exemplu negrul de fum, este adusă la starea inițială, ceea ce implică modificări ale stării fizice a acestora, situație caracterizată ca o amestecare dispersivă, intensivă [183, 184].

O prezentare schematică a fazelor pînă la înglobarea componentelor este redată în fig. 14.28.

În amestecarea intensivă, anumite caracteristici ale utilajelor, materialelor și parametrilor de lucru pot influența asupra gradului de dispersie așa cum se arată schematic în tabelul 14.4

Scanned with OKEN Scanner

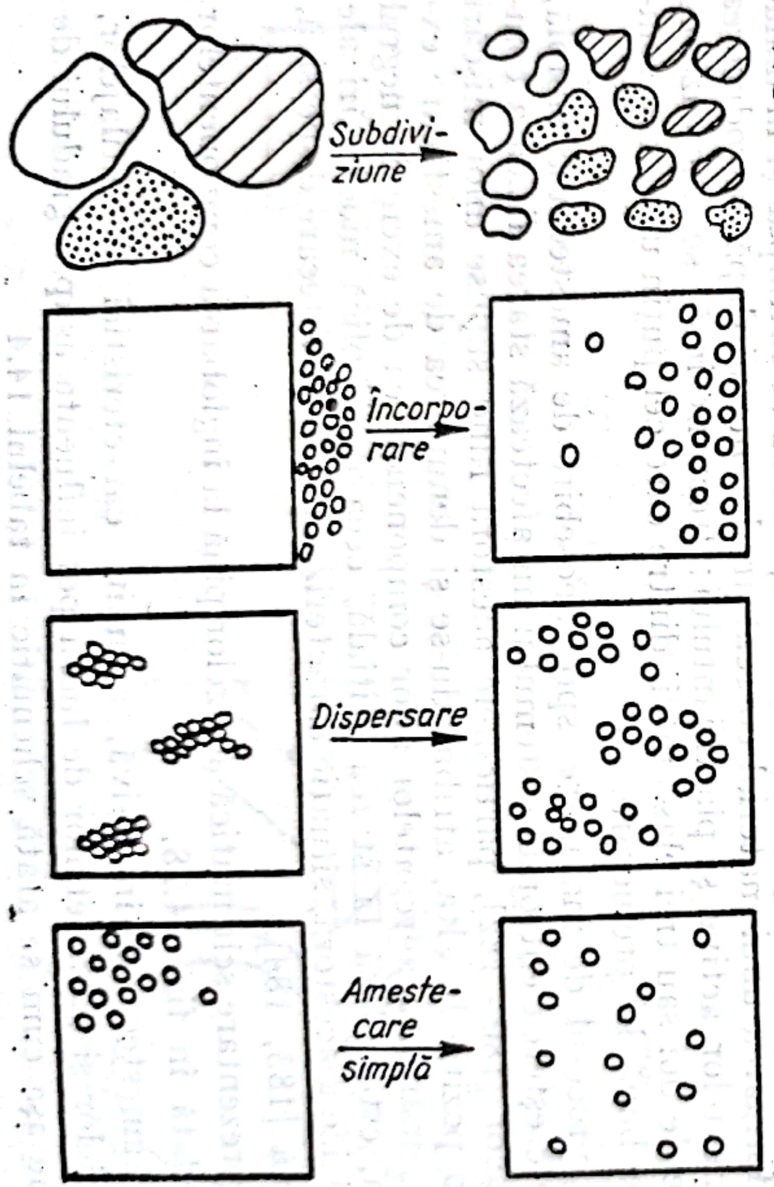


Fig. 14.28 Schema fazelor de amestecare.

Tabelul 14.4

Influențe tipice asupra dispersiei (plecînd de la un nivel intermediar) cu modificările indicate în parametrii procesului atunci cînd se aplică diferite criterii de evacuare din malaxor

Modificarea parametrilor procesului	Criteriul de evacuare din malaxor			
	Timp constant	Temperatură constantă	Energie constantă	Istoric termic echivalent
Viteză mărită a rotorilor	+	=	=	–
Presiune mărită a berbecului *)	+	=	=	–
Temperatură mărită a apei de răcire	–	–	=	–
Viscozitate mărită a compoziției	+	=	=	=
Volum mărit al malaxorului (cu factor de scală constant)	–	–	=	–

*) închizătorul superior-tip piston;
= dispersie nemodificată; + dispersie îmbunătățită;
– dispersie redusă.

Scanned with OKEN Scanner

14.8.1. Parametrii practici ai malaxării

Plastograful Brabender reproduce în condiții de laborator procesul de amestecare în malaxoare, din care cauză studiile și rezultatele înregistrate se obțin de regulă pe acest aparat, o curbă tipică avînd forma din fig. 14.29.

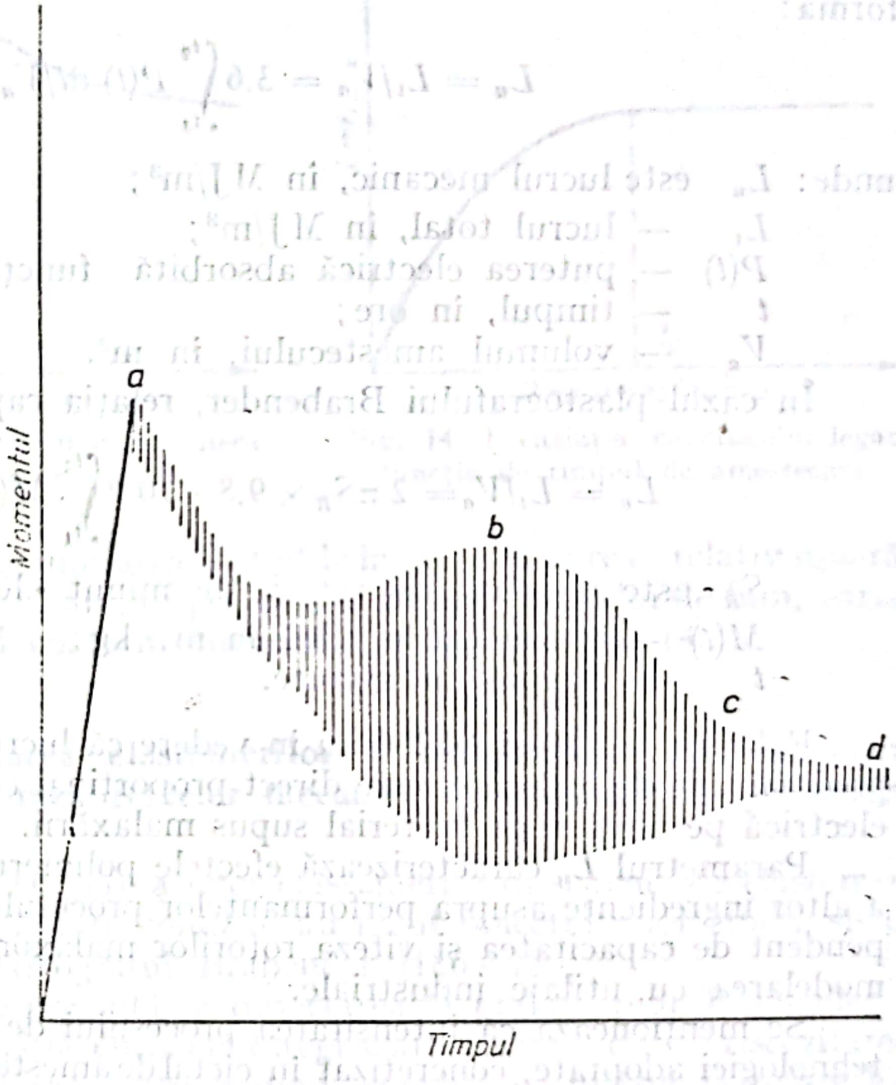


Fig. 14.29 Curba schematică pentru plastograful Brabender:
a — coborîrea pistonului; *b* — încorporarea componentelor; *c* — platoul cauciucului legat; *d* — descărcarea.

Fazele amestecării se prezintă astfel:

— în punctul *a*, ca situație inițială, faza elastomerului este complet separată de componentele amestecului;

— în poziția *b*, care marchează valoarea maximă a momentului (energiei), pe măsura încorporării fazei disperse (exemplu negru de fum) are loc o creștere a viscozității cu un consum mare de energie, situație caracteristică dispersiei;

— creșterea temperaturii reduce valoarea momentului, în punctul *c*, materialul manifestînd o umflare maximă, caracteristică unui

Scanned with OKEN Scanner

anumit platou al cauciucului legat, corespunzător unui nivel, staționar al fazei disperse;

— punctul *d* marchează finalul ciclului de amestecare.

În legătură cu stabilirea unor parametri practici ușor obtenabili și utilizabili în evaluarea procesului de malaxare, prezintă interes evaluarea lucrului mecanic [185], relația, cu anumite restricții, avînd forma:

$$L_u = L_t/V_a = 3{,}6\int_{t_1}^{t_2} P(t)\,\mathrm{d}t/V_a \qquad (14.229)$$

unde: L_u este lucrul mecanic, în MJ/m³;
L_t — lucrul total, în MJ/m³;
$P(t)$ — puterea electrică absorbită funcție de timp, în kW;
t — timpul, în ore;
V_a — volumul amestecului, în m³.

În cazul plastografului Brabender, relația capătă forma:

$$L_u = L_t/V_a = 2\,\pi S_R \times 9{,}8 \times 10^{-6}\int_{t_1}^{t_2} M(t)\,\mathrm{d}t/V_a \qquad (14.230)$$

S_R este numărul de rotații pe minut ale rotorului;
$M(t)$ — momentul la vîrf, în m · kg;
t — timpul, în minute.

Relațiile 14.229 și 14.230 au în vedere că lucrul total din malaxcr predominant de forfecare, este direct proporținal cu consumul de energie electrică pe unitate de material supus malaxării.

Parametrul L_u caracterizează efectele polimerului, negrului de fum, a altor ingrediente asupra performanțelor procesului de malaxare, independent de capacitatea și viteza rotorilor malaxorului, ceea ce permite modelarea cu utilaje industriale.

Se menționează că intensitatea procesului de amestecare, conform tehnologiei adoptate, concretizat în ciclul de amestecare, în industrie are în vedere timpul și/sau temperatura specificată.

Relația viscozitate—lucrul unitar poate fi reprezentată grafic de dreaptă cu ecuația,

$$\log M = a \log L_u + \log b \qquad (14.231)$$

M este viscozitatea Mooney, ML_{1+4} la 100°C.

Panta curbei, considerată ca un indice caracteristic în sistemul elastomer-negru de fum, la o valoare ridicată arată o viscozitate mare a amestecului pentru un consum redus de lucru mecanic, ceea ce poate fi interpretat ca o situație negativă în stadiul inițial al procesului de ma-

Scanned with OKEN Scanner

laxare, în timp ce o valoare mare a acestuia exprimă un efect ridicat de forfecare obținîndu-se un material corespunzător din punct de vedere al plasticității, respectiv al capacității de prelucrare ulterioară.

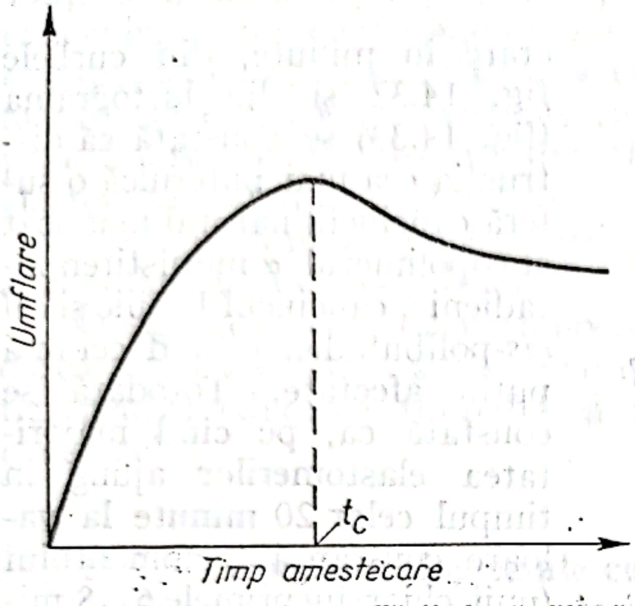


Fig. 14.30 Variația umflării după filieră funcție de timpul de amestecare.

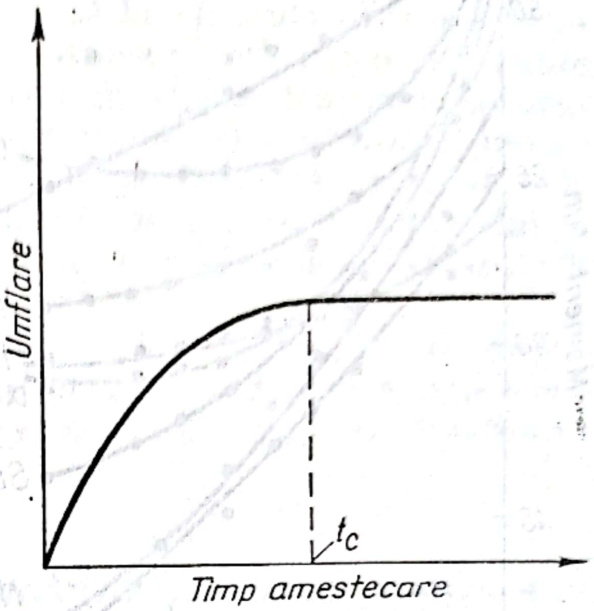


Fig. 14.31 Variația cauciucului legat funcție de timpul de amestecare

Cauciucul legat și umflarea sînt utile în caracterizarea, relativ ușoară, a procesului de amestecare, respectiv a dispersiei negrului de fum, variația acestora urmînd conform curbelor din fig. 14.30 și 14.31

14.8.2. Comportarea elastomerilor și compozițiilor de elastomeri sub acțiunea forțelor mecanice în condițiile de prelucrare

Comportarea la curgere a unor elastomeri, sau sisteme de elastomeri și șarjă activă, în anumite condiții, au făcut obiectul unor studii sistematice, utilizînd plastograful Brabender [186—189].

În fig. 14.32 se prezintă comportarea la prelucrare în Brabender a unor elastomeri, poziția curbelor înregistrate variind după viscozitatea lor inițială, scăderea momentului fiind corelată cu distrucția ce are loc în procesul prelucrării.

Adoptîndu-se convențional un indice de distrucție I_d:

$$I_d = \frac{M_i - M_{20}}{20} \qquad (14.232)$$

unde: M_i este momentul inițial înregistrat la prelucrare, M_{20} — momentul înregistrat după 20 minute de prelucrare iar 20 timpul de prelu-

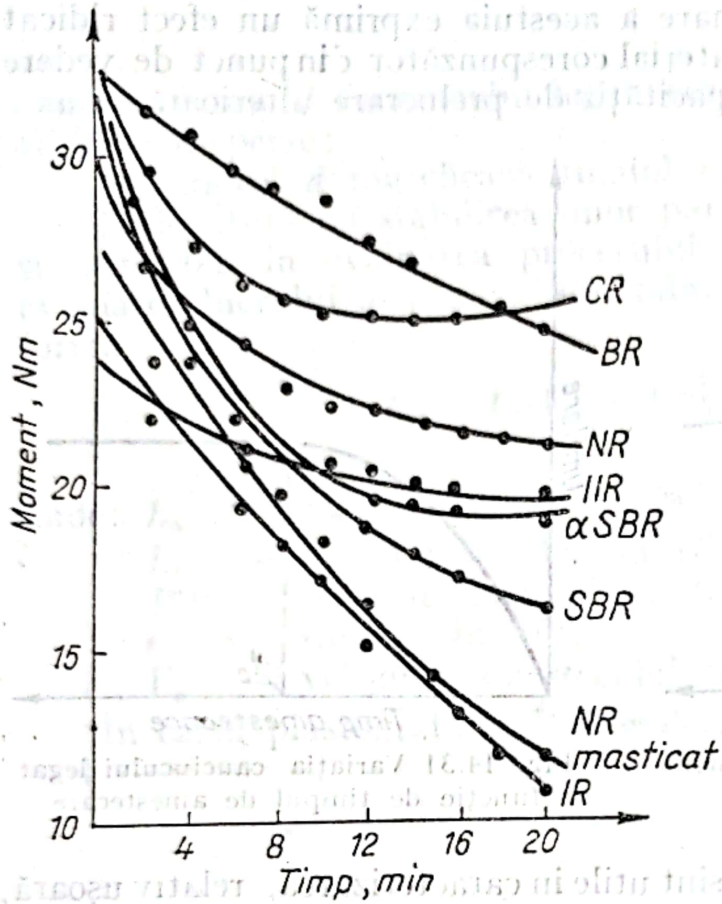


Fig. 14.32 Distrucția diferiților elastomeri la prelucrare în plastograful Brabender.

crare în minute, din curbele fig. 14.32 și din histograma (fig. 14.33) se constată că distrucția cea mai puternică o suferă cauciucul natural masticat și copolimerul α-metilstirenbutadienic, cauciucul butilic și cel *cis*-polibutadienic fiind cel mai puțin afectate. Totodată se constată că, pe cînd majoritatea elastomerilor ajung în timpul celor 20 minute la valoare constantă a momentului (unii chiar în primele 6—8 minute), poliizoprenul atît natural, cît și sintetic suferă distrucție în continuare (deosebit de pronunțată în cazul cauciucului natural masticat).

Reprezentarea actaulă a distrucției mecanochimice a elastomerilor pe parcursul prelucrării prevede că prin scindarea macromoleculelor iau naștere radicali liberi macromoleculari; acest mecanism concordă satisfăcător cu datele experimentale și este în măsură să prevadă, în anumite limite, reacțiile posibile a avea loc în matricea de polimer pe parcursul prelucrării. Experimentele făcute, pentru distrucția

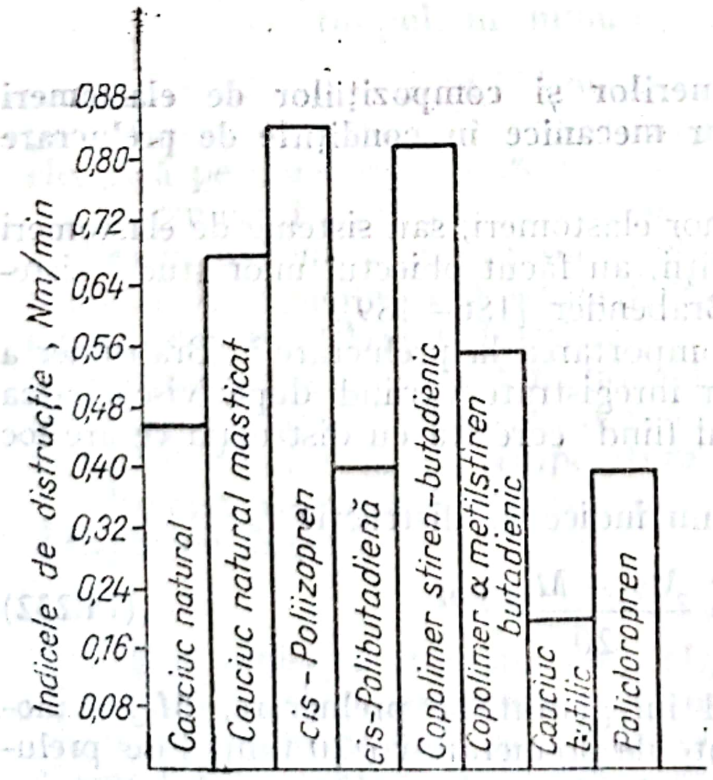


Fig. 14.33. Indici de distrucție în plastograful Brabender pentru diferiți elastomeri.

Scanned with OKEN Scanner

mecanochimică a diferitelor tipuri de cauciuc sintetic (sodiu-butadienic, butadienstirenic, butilic, etilenpropilenic, *cis*-polibutadienic, acesta din urmă fiind deosebit de greu de masticat pe cale pur mecanică) [190—195], au atras atenția asupra aspectului că la eficiența distrucției mecanochimice nu contribuie numai reactivitatea chimică și o viscozitate corespunzătoare, ci și rezistența conferită de rigiditatea anumitor segmente ale catenei, preexistente sau ca rezultat al cristalizării induse prin deformare. Se observă din fig. 14.32 și 14.33 că, plecînd de la elastomeri, avînd aceeași viscozitate Mooney, distrucția copolimerului cu stiren este ceva mai rapidă și merge pînă la un stadiu mai avansat decît al copolimerului cu α-metilstiren.

Desigur că distrucția mecanochimică mai este influențată de degradarea termo-oxidativă a elastomerului și de utilizarea unor agenți specifici pentru reducerea timpului și a energiei consumate la masticarea cauciucului.

14.8.3. Aspecte reologice ale comportării la prelucrare în sisteme cu un elastomer

Printr-o prelucrare corespunzătoare a datelor obținute la plastograful Brabender, astfel ca pe bază unei etalonări cu un polimer cu curgere newtoniană, să se obțină valori în mărimi reologice uzuale [196] s-au reprezentat grafic, pentru diferite temperaturi și elastomeri, relația dintre moment și viteza de rotație.

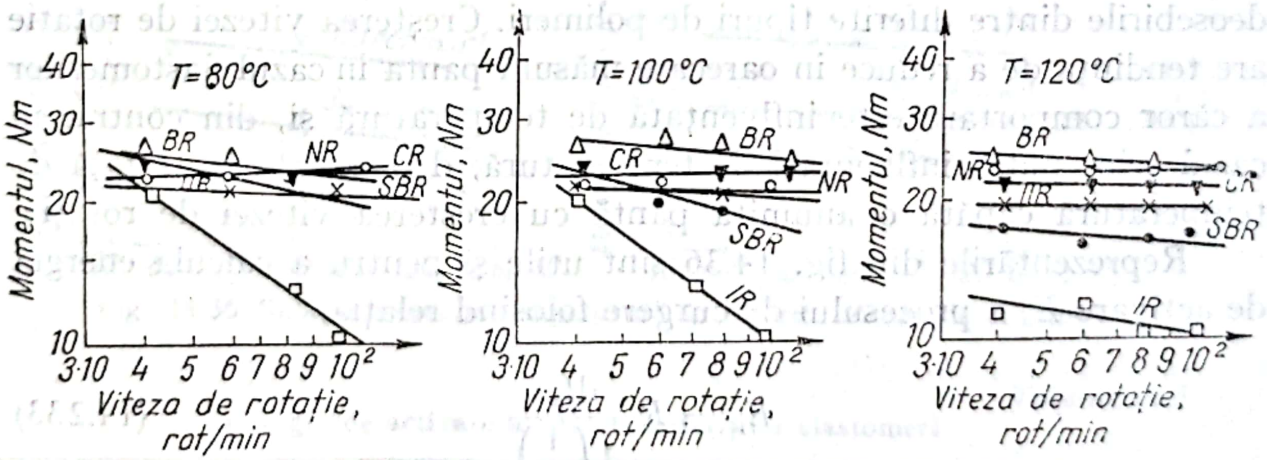


Fig. 14.34 Relația moment-viteza de rotație la diferite temperaturi.

Examinarea figurii arată diferențe marcante în funcție de natura elastomerului, influența cea mai pronunțată a rotației observîndu-se la cauciucul *cis*-poliizoprenic sintetic și la copolimerul butadienstirenic.

Scanned with OKEN Scanner

Se mai constată că ridicarea temperaturii influențează relația dintre viteza de rotație și moment, realizînd o distanțare a dreptelor ce caracterizează fiecare polimer și reducînd pantele acestora.

În fig. 14.35 sînt reluate datele din fig. 14.34, folosind însă în locul mărimilor directe de măsurare, caracteristici reologice reprezentative.

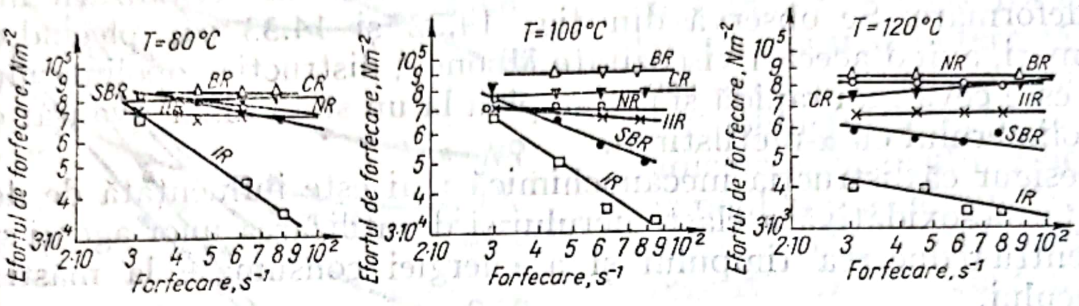


Fig. 14.35. Relația forfecare-efort de forfecare la diferite temperaturi.

Alegînd ca parametru viteza de rotație a rotorilor, se poate reprezenta dependența lg M față de temperatură sub formă liniară (fig. 14.36) Creșterea temperaturii influențează în mică măsură valoarea momentului măsurat pentru cauciucul natural, *cis*-polibutadienă, cauciucul butilic și cel policloroprenic, iar în cazul *cis*-poliizoprenului sintetic și a copolimerului butadienstirenic efectul este marcant.

La toate vitezele de rotație, creșterea temperaturii accentuează deosebirile dintre diferite tipuri de polimeri. Creșterea vitezei de rotație are tendința de a reduce în oarecare măsură panta în cazul elastomerilor a căror comportare este influențată de temperatură și, din contra, în cazul celor puțin influențați de temperatură, dependența lg M față de temperatură capătă o anumită pantă cu creșterea vitezei de rotație.

Reprezentările din fig. 14.36 sînt utile și pentru a calcula energia de activare E_a a procesului de curgere folosind relația,

$$E_a = R \frac{\mathrm{d} l_n \eta}{\mathrm{d}\left(\frac{1}{T}\right)} \qquad (14.233)$$

ca o formă adecvată pentru calcul. Datele calculate sînt cuprinse în tabelul 14.5, în care se observă scăderea energiei de activare odată cu creșterea forfecării.

Scanned with OKEN Scanner

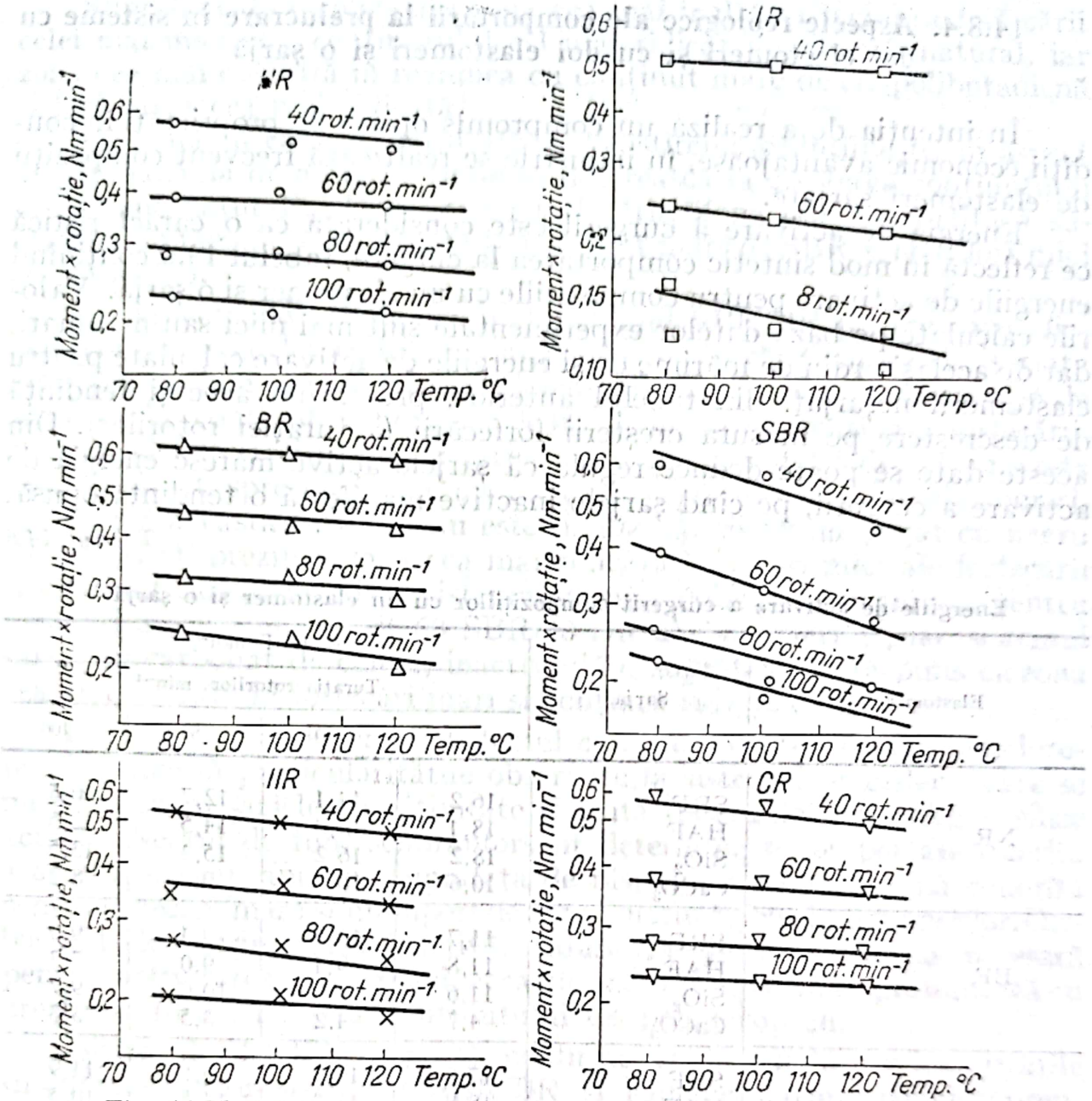


Fig. 14.36 Relația moment-temperatură la diferite viteze de rotație.

Tabelul 14.5

Energia de activare a curgerii diferiților elastomeri

Viteza de rotație min^{-1},	E, kcal · mol^{-1}					
	Cauciuc natural	*cis*-Poliizopren sintetic	*cis*-Polibutadienă	Copolimeri stirenbutadienici	Cauciuc butilic	Policloropren
40	12,8	7,3	10,6	25,8	10,6	11,8
60	7,3	7,1	7,3	16,5	7,9	4,6
80	7,2	7,0	6,6	11,8	7,2	2,6
100	7,0	4,2	5,9	10,6	1,7	1,6

Scanned with OKEN Scanner

14.8.4. Aspecte reologice ale comportării la prelucrare în sisteme cu doi elastomeri și cu doi elastomeri și o șarjă

În intenția de a realiza un compromis optim de proprietăți în condiții economic avantajoase, în industrie se realizează frecvent compoziții de elastomeri șarjate.

Energia de activare a curgerii este considerată ca o caracteristică ce reflectă în mod sintetic comportarea la curgere, tabelul 14.6 conținînd energiile de activare pentru compozițiile cu un elastomer și o șarjă. Valorile calculate pe baza datelor experimentale sînt mai mici sau mai mari, dar de același ordin de mărime ca și energiile de activare calculate pentru elastomerii nesarjați din tabelul anterior, prezentînd aceeași tendință de descreștere pe măsura creșterii forfecării (a turației rotorilor). Din aceste date se poate deduce regula că șarjele active măresc energia de activare a curgerii, pe cînd șarjele inactive manifestă o tendință opusă.

Tabelul 14.6

Energiile de activare a curgerii compozițiilor cu un elastomer și o șarjă

Elastomerul	Șarja	E, kcal · mol^{-1}			
		Turația rotorilor, min^{-1}			
		40	60	80	100
NR	SRF	16,2	14,1	12,7	10,6
	HAF	18,1	16,0	14,5	12,5
	SiO_2	18,2	16,2	15,1	13,5
	$CaCO_3$	10,6	10,2	9,3	8,2
BR	SRF	11,7	10,5	9,1	9,0
	HAF	11,8	9,1	9,0	7,3
	SiO_2	11,6	10,9	10,6	9,7
	$CaCO_3$	4,7	4,2	3,5	3,3
SBR	SRF	17,8	16,9	15,8	11,9
	HAF	18,8	17,3	14,5	10,5
	SiO_2	16,9	15,2	15,0	12,2
	$CaCO_3$	9,8	8,8	7,2	6,8
CR	SRF	10,0	7,3	5,4	2,4
	HAF	10,2	8,4	5,6	3,7
	SiO_2	10,2	8,9	7,8	6,2
	$CaCO_3$	8,2	8,0	6,4	2,7

Graficele pentru sistemul cauciuc natural/cauciuc polibutadienic sînt prezentate în fig. 14.37 care arată o comportare destul de normală față de fiecare șarjă.

Scanned with OKEN Scanner

Suprafața de răspuns are zona cea mai înaltă în regiunea forfecării celei mai mici și a conținutului cel mai ridicat de cauciuc natural, iar zona cea mai coborîtă în regiunea cu conținut mare de *cis*-polibutadienă și forfecarea cea mai ridicată.

La sistemul cauciuc natural/butadienstirenic se întîlnește un aspect diferit; energia de activare tinde să descrească la creșterea conținutului de cauciuc natural și la creșterea forfecării. Zona cea mai înaltă a suprafeței de răspuns este situată la conținut mare de SBR și la valori mici ale forfecării.

Un aspect mai diferit prezintă sistemul SBR/BR pentru care fiecare tip de șarjă determină o comportare specifică. Compoziția șarjată cu negru de fum semiranforsant demonstrează cea mai mare energie de activare la conținut ridicat de SBR și la valori mari ale forfecării. Pentru celelalte trei tipuri de șarje, extremul suprafeței de răspuns este ușor deplasat spre regiunea cu conținut egal din cei doi elastomeri, chiar dacă această tendință nu este finalizată. Sistemul șarjat cu negru de fum HAF prezintă zona cea mai ridicată la valori mici ale forfecării și conținut ridicat de SBR, sistemul șarjat cu silice are un minim pentru forfecări mari și un raport 60 SBR/40 BR al elastomerilor, iar sistemul șarjat cu carbonat de calciu, inactiv, dă o suprafață de răspuns cu zona cea mai ridicată la forfecări mari și conținut ridicat de SBR.

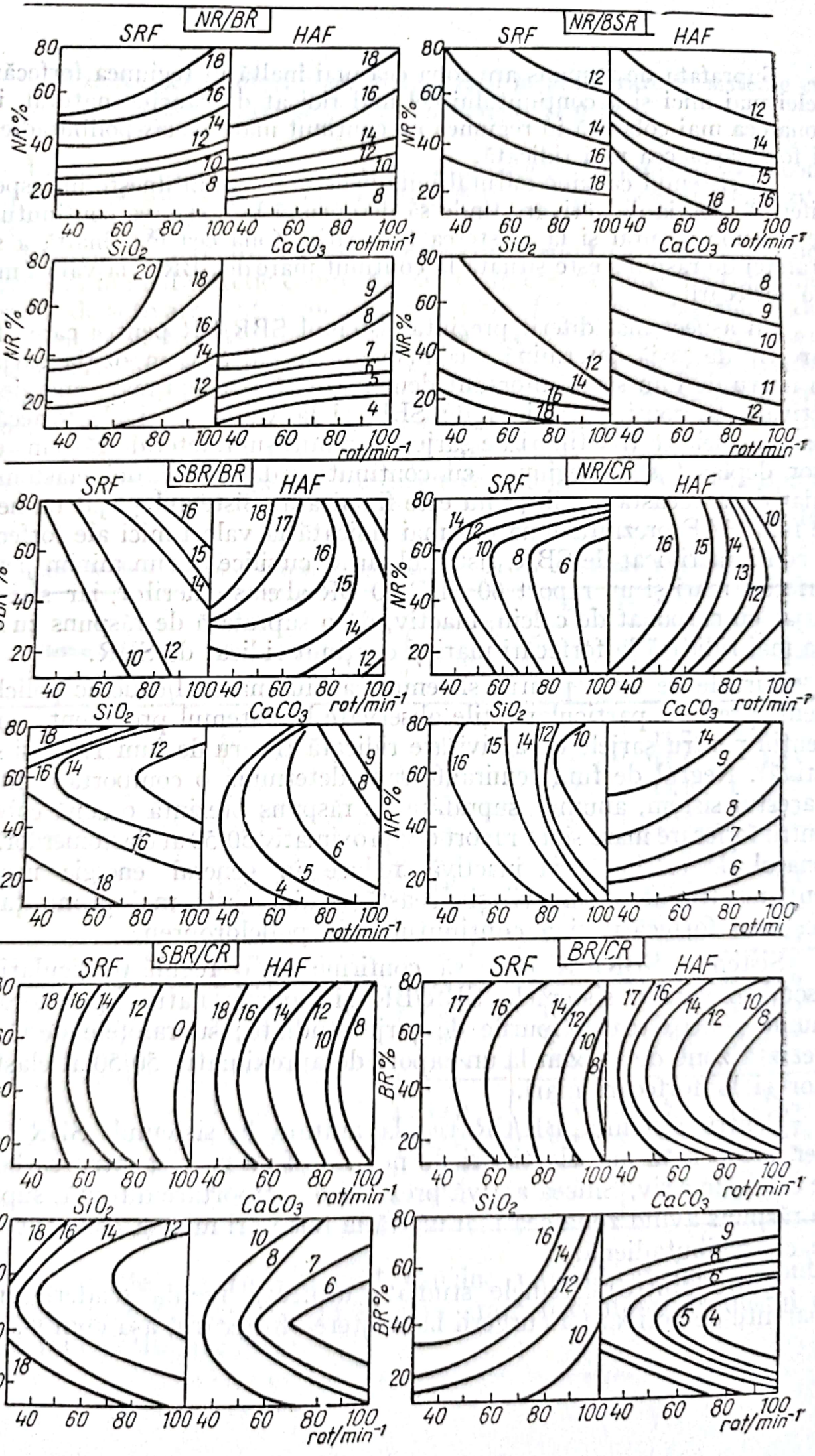
Curbele de nivel pentru sistemul cauciuc natural/cauciuc policloroprenic prezintă particularitățile observate la sistemul precedent, care se mențin pentru șarjele cu activitate ridicată (negru de fum HAF și silice activă). Negrul de fum semiranforsant determină o comportare diferită a acestui sistem, anume suprafața de răspuns prezintă o zonă coborîtă pentru forfecare mare și un raport de aproximativ 50/50 al elastomerilor. Carbonatul de calciu, șarjă inactivă, reduce în general energia necesară pentru activitatea curgerii și această scădere este mai pronunțată cu creșterea forfecării și a conținutului de policloropren.

Sistemul SBR/CR pare să confirme ca o regulă particularitățile discutate pentru sistemele SBR/BR și cauciuc natural/policloropren, anume pentru toate tipurile de șarje studiate; suprafețele de răspuns prezintă zone de maxim la un raport de aproximativ 50/50 al elastomerilor și la forfecări mari.

Pentru sistemul BR/CR regula arătată la sistemul SBR/CR se menține pentru ambele tipuri de negu de fum ca și pentru carbonatul de calciu inactiv. Silicea activă prezintă o comportare diferită, suprafața de răspuns avînd zona cea mai înaltă la forfecări mici și conținut ridicat de *cis*-polibutadienă.

Multe dintre sistemele studiate urmează regula scăderii energiei aparente de activare a curgerii la creșterea forfecării, așa cum s-a obser-

Scanned with OKEN Scanner


NR/BR
SRF
HAF
NR %
SiO2
CaCO3
rot/min-1
NR/BSR
SBR/BR
SBR %
NR/CR
NR %
SBR/CR
BR/CR
BR %

← Fig. 14.37 Curbele de nivel ale energiei de activare a curgerii pentru sistemul de doi elastomeri și o șarjă (pe curbe se indică valorile energiei, kcal · mol^{-1}).

vat la plastomeri [197] și la elastomerii individuali [196] dar fenomenele de curgere în sistemele binare șarjate par să fie mai complexe și acest fapt influențează mai ales poziția maximului suprafeței de răspuns. Ordinul de mărime a energiei de ativare a curgerii este situat la același nivel ca și pentru polimerii individuali. Aceste date experimentale au fost interpretate ca o consecință a faptului că unitatea implicată în procesul de curgere este un segment relativ scurt al catenei macromoleculare, după conceptul lui Eyring [198]. Este însă dificil de susținut validitatea generală a acestui concept pentru sistemele șarjate, deoarece în anumite zone ale suprafețelor de răspuns apar valori mai mari sau mai mici decît pentru sistemele aceleiași șarje cu un singur elastomer, aceste fapte argumentînd în favoarea unei reprezentări supramoleculare a curgerii sistemelor șarjate de elastomeri.

14.8.5. Analiza curgerii într-un malaxor închis

În lucrarea lui Bolen și Colwell [180] privind amestecarea intensivă, pentru studiul curgerii în camera de amestecare a unui malaxor se are în vedere o geometrie simplificată a relației cameră (cilindru) -rotor, considerîndu-se că cilindrul are o mișcare relativă față de rotorul staționar. Se presupune de la început că raza rotorului este foarte mare în comparație cu spațiul dintre proeminența rotorului și cilindru, ceea ce permite tratarea curgerii între plăci paralele, în sistemul rectangular de coordonate.

În fig. 14.38 și fig. 14.39 se prezintă schematic situația în forma simplificată descrisă mai sus.

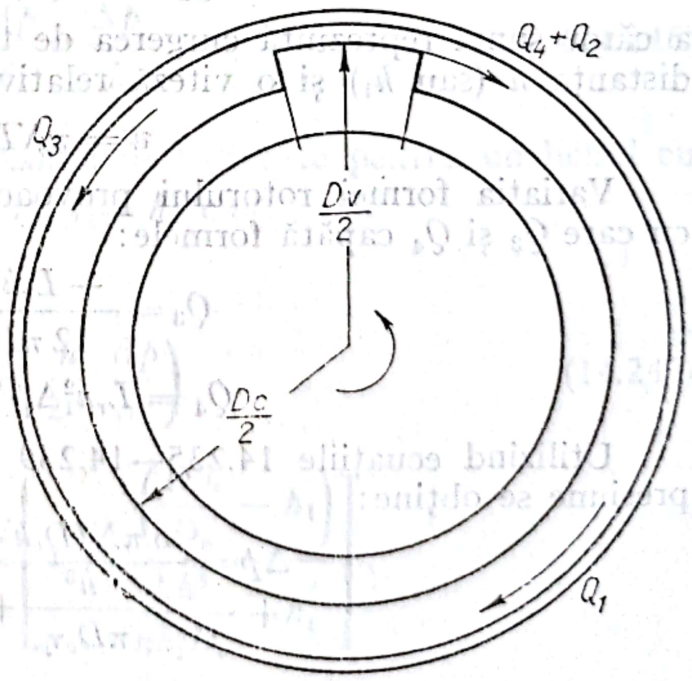


Fig. 14.38 Schema simplificată a relației cameră de amestecare — rotor malaxor; cilindrul interior se rotește cu o frecvență constantă:

Q_1 — curgerea tip piston în canal; Q_2 — curgerea tip piston la vîrful rotorului; Q_3 — curgerea sub presiune în canal; Q_4 — curgerea sub presiune la vîrful rotorului; D_c — diametrul rotorului (cilindrului); D_v — diametrul rotorului la vîrf.

Scanned with OKEN Scanner

Urmare sistemului închis există relația:

$$Q_1 + Q_2 = Q_3 + Q_4 \tag{14.234}$$

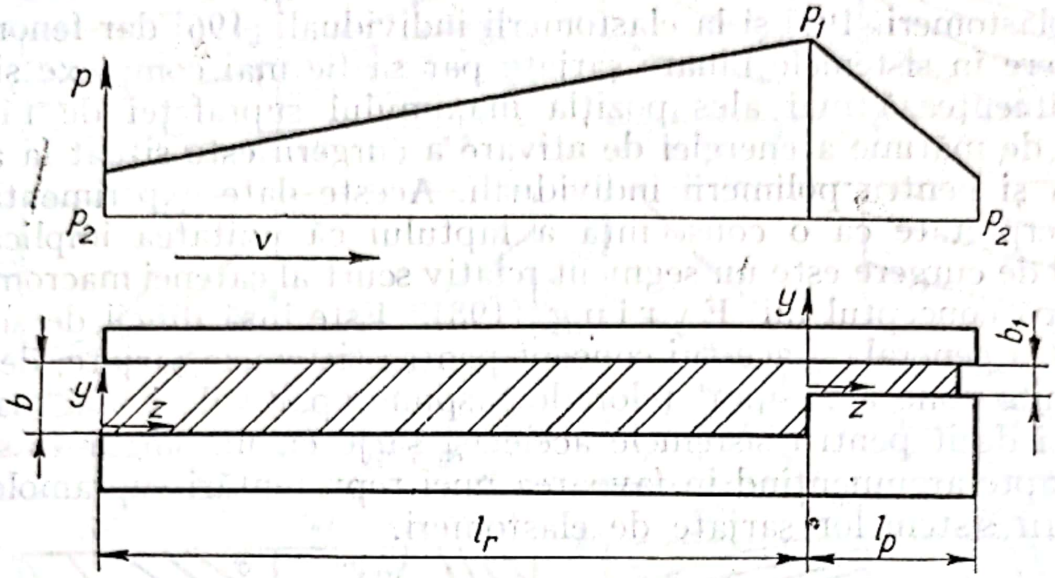


Fig. 14.39 Schema — secțiune în ansamblul cilindru-rotor reprezentînd modelul plăcilor paralele:

p — presiunea; b — distanța între peretele camerei și rotor; b_1 — distanța între peretele camerei și vîrful rotorului; l_r — lungimea camerei; l_p — lungimea proeminenței rotorului; v — viteza relativă.

iar pentru componentele Q_1 și Q_2, în cazul unei viscozități constante rezultă:

$$Q_1 = \pi D_c L_r N/2 \tag{14.235}$$

$$Q_2 = \pi D_v L_r h_1 N/2 \tag{14.236}$$

a căror sumă reprezintă curgerea de tip piston între plăci paralele la distanța h (sau h_1) și o viteză relativă.

$$v = \pi N D \tag{14.237}$$

Variația formei rotorului provoacă o diferență de presiune Δp cu care Q_3 și Q_4 capătă formele:

$$Q_3 = \frac{-L_r h^3 \Delta p}{12\,\pi D_c \eta_c} \tag{14.238}$$

$$Q_4 = L_r h_1^2 \Delta p/12 l_r \eta_v \tag{14.239}$$

Utilizînd ecuațiile 14.235—14.239 și rezolvînd pentru căderea de presiune se obține:

$$\Delta p = \frac{6\,\pi N(D_c h - D_v h_1)}{\dfrac{h^3}{\pi D_c \eta_c} + \dfrac{h_1^3}{L_r \eta_v}} \tag{14.240}$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru viteza de forfecare, utilizînd relația (14.195), se obține, pentru ambele zone, relația:

$$\dot{\gamma} = \frac{\int_0^h |u\dot{\gamma}|\,dy}{\int_0^h |u|\,dy} \tag{14.241}$$

Profilul vitezei pentru curgerea combinată între plăci paralele [200] cu distanța h și viteza relativă v este reprezentat de relația:

$$v_z = \frac{v}{h}\,y - \frac{y(h-y)}{2\eta}\,\frac{dp}{dz} \tag{14.242}$$

de unde rezultă viteza de forfecare

$$\dot{\bar{\gamma}} = \frac{dv_z}{dy} = \frac{v}{h} - \frac{1}{2\eta}\cdot\frac{dp}{dz}\,(h-2y) \tag{14.243}$$

În regiunea distanței minime (între vîrful proeminenței rotorului și peretele camerei de amestecare) are loc efortul maxim de forfecare, cînd:

$$h = h_1 \tag{14.244}$$

$$v = \pi D_v N \tag{14.245}$$

$$\frac{dp}{dz} = \frac{\Delta p}{l_r} \tag{14.246}$$

Efortul maxim și viteza maximă de forfecare pentru un lichid cu comportare newtoniană are loc la $y = h$, cînd:

$$\tau_{max} = \eta\dot{\gamma}_{max}$$

$$\tau_{max} = \eta_v\left(\frac{v}{h} + \frac{h}{2}\,\frac{dp}{dz}\right) \tag{14.247}$$

$$\tau_{max} = \frac{\eta_v \pi D_v N}{h_1}\left[1 + \frac{3\left(\frac{D_c h}{D_v} - h_1\right)}{\frac{l_r h^3}{\pi h_1^2 D_c} + h_1}\right]$$

Scanned with OKEN Scanner

Momentul la rotor (M_r), utilizînd relația 14.243 și valorile pentru v și h pentru zonele cilindrului și a vîrfului rotorului, în cazul unui fluid newtonian, este:

$$M_r = \frac{\pi N \eta}{2}\left[1 + \frac{x}{a}\left(\frac{\pi b}{l_r} - \frac{1}{D_v}\right) - \frac{3\pi(b^2a^2 - 1)}{1 + \frac{a^3 l_r}{bD_v}}\right] \tag{14.248}$$

unde:

$$a = h/h_1$$

$$b = D_c/D_v$$

puterea mecanică necesară fiind:

$$P = M_r N \tag{14.249}$$

Corecția variației distanței dintre proeminența rotorului și peretele camerei de amestecare, datorită geometriei primului, în analiza de mai sus, presupunînd modificate valorile lui Q_1 și Q_2, conduce la ecuațiile curgerii pentru zona cea mai îngustă, anume:

$$v_{\substack{z,\,curgere \\ piston}} = \frac{\pi N D_v y}{h_1(z)} \tag{14.250}$$

$$v_{z,\,presiune} = \frac{-y(h_1 - y)}{2\eta}\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}z} \tag{14.251}$$

$$Q_2 = L_r \int_0^{h_1} \frac{\pi N D_v \,\mathrm{d}y}{h_1} \tag{14.252}$$

$$Q_4 = L_r \int_0^{h_1} \frac{y(h_1 - y)}{2\eta}\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}z}\,\mathrm{d}y \tag{14.253}$$

Pentru analiza curgerii în cazul malaxoarelor închise sau folosit și alte modele [199—203].

În cazul modelului lui Mohr [199], puterea pentru forfecare pe unitatea de volum este dată de relația:

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}V} = \tau\dot{\gamma} \tag{14.254}$$

expresie care integrată pe tot parcursul ciclului de amestecare t_t, cu o forfecare totală F_t, permite calculul vitezei medii de forfecare:

$$\dot{\gamma} = F_t/t_t \tag{14.255}$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru un lichid care umează legea puterii:

$$\bar{\tau} = k\bar{\dot{\gamma}}^n \tag{14.256}$$

puterea necesară urmînd relația:

$$P = kV\bar{\dot{\gamma}}^{n+1} \tag{14.257}$$

$$P = kV\left(\frac{F_t}{t_t}\right)^{n+1} \tag{14.258}$$

Modelul analizat de Stupachenko și colaboratori [202, 203] se consideră că prezintă un progres față de cel al lui Balen și Colwell [180] deși face abstracție de efectele geometriei sistemului care afectează efortul și viteza de forfecare. Avantajele acestuia însă constau în faptul că ține seama de modificările ce au loc în proprietățile materialului, care după cum se cunoaște, atrage în analiză modificările în distribuția particulelor și a masei moleculare. Condițiile caracteristice ale modelului constau în: introducerea simultană a componentelor; temperatura constantă a utilajului; constanta gradientului forfecării și a proprietăților componentelor; viteza incorporării particulelor este mai mare în comparație cu viteza procesului de amestecare.

14.8.6. Transpunerea la scară

Transpunerea la scară, respectiv modelarea operației de amestecare în malaxoare închise a fost tratată într-o serie de lucrări [148, 185, 204, 205].

Procesele de amestecare și formare nu beneficiază de posibilitatea unei tratări matematice complete și regimurile de lucru se stabilesc parțial pe baza calculului, parțial pe baze experimentale. De aceea, prezintă interes modelarea operațiilor unitare respective în scopul stabilirii condițiilor de trecere la scară pe utilaje similare, al perfecționării conducerii automate a proceselor și al stabilirii regimurilor tehnologice.

Modelarea forfecării pe instalații experimentale care imită malaxorul ideal și, de asemenea, în malaxoare periodice sau continue, arată că în amestecuri omogene curgerea are loc inițial preponderent în stratul adiacent peretelui camerei dar ca rezultat al disipării energiei și al alterării omogenității, curgerea are loc în continuare în acele zone unde deformarea prin forfecare necesită energie minimă.

Zonele A, B, C și D arătate în fig. 14.25 sînt caracterizate printr-o serie de caracteristici ca: viteza de forfecare, efortul de forfecare, limita stabilității viscoelastice, viteze ale generării și transferului de căldură.

Scanned with OKEN Scanner

Urmînd prezentarea făcută de către F u n t [205], vitezele de forfecare în zonele A și B se pot calcula aproximativ astfel:

$$\dot{\gamma}_A = \pi D_c N / 2h \tag{14.259}$$

$$\dot{\gamma}_B = \pi D_v N / 2h_1 \tag{14.260}$$

O aproximație similară pentru zonele C și D se poate exprima prin relațiile:

$$\dot{\gamma}_C = \frac{\pi D_c N}{2h_c} f\left(\frac{h_c}{D_c}\right) \tag{14.260}$$

$$\dot{\gamma}_D = \frac{\pi(D_c + D_v) N}{4H_D} f\left(\frac{h_D}{D_v}, \frac{D_c}{D_v}\right) \tag{14.261}$$

Efortul de forfecare se poate calcula din relația specifică modelului pentru curgerea după legea puterii

$$\tau = \eta \dot{\gamma}^n \tag{14.262}$$

Puterea P pentru amestecarea componentelor este funcție de viteza periferică a rotorilor v, suprafața interioară a camerei S_{cam} și efortul de forfecare τ, rezultînd într-o primă aproximație:

$$P = v S_{cam} \tau \tag{14.263}$$

La viteze periferice egale, în două malaxoare se poate presupune temperatură și viscozitate egale pentru aceeași compoziție, raportul de asemănare fiind:

$$\frac{P'}{P''} = \frac{v' S'_{cam} \tau'}{v'' S''_{cam} \tau''} = \frac{S'_{cam}}{S''_{cam}} \tag{14.264}$$

Pentru realizarea unor compoziții de aceeași calitate în două malaxoare, poate fi folosit drept criteriu general forfecarea raportată la unitatea de volum al camerei de amestecare, ceea ce revine la:

$$\frac{C'_1 C'_2 C'_3 \omega' R'_{cam} v' L'_{cam} t'_{ta}}{V'_{cam}} = \frac{C''_1 C''_2 C''_3 \omega'' R''_{cam} v'' L''_{cam} t_{ta}}{V''_{cam}} \tag{14.265}$$

unde: C_1 sînt coeficienți pentru caracterizarea contactului compoziției cu peretele camerei;

C_2 — coeficienți pentru caracterizarea duratei cît compoziția se află în zona de forfecare efectivă;

Scanned with OKEN Scanner

C_3 — coeficienți legați de gradul de umplere al camerei;
R_{cam} — raza camerei;
w — turația motorului;
L_{cam} — lungimea camerei;
t_{ta} — timp total de amestecare;
V_{cam} — volumul efectiv al camerei.

La malaxoare de același tip, C_1, C_2, C_3 pot fi ușor obținuți egali și se reduc.

Stabilitatea viscoelastică poate fi caracterizată prin criteriul *We* și *De*; în cazul unor valori ridicate al acestora, caracteristice unui timp prea lung de relaxare, nu va avea loc curgerea polimerului.

Folosind și *criteriile Fraez* și *Brinkman* în cazul unui malaxor Banbury 11 D, pentru un material cu $\theta = 1$ s, a rezultat:

$$\begin{aligned} \gamma_{max} &= 140\ s^{-1} \qquad We = 140 \\ \dot{\gamma} &= 11\ s^{-1} \qquad De = 0{,}7 \\ \bar{\gamma} &= 11\ t \qquad Gz = 10^3 \\ & \qquad\quad Br = 10^7 \end{aligned} \tag{14.266}$$

Similitudinea $\tau_1 = \tau_2$, aplicată la relațiile 14.261 și 14.262, considerînd că forfecarea maximă are loc în zona D, dă prin simplificare:

$$\frac{N_2}{N_1} = \left(\frac{\eta_2}{\eta_1}\right)^n = 1 \tag{14.267}$$

pentru același polimer, cu aceeași istorie termică, în malaxoare cu geometrie similară.

De asemenea, pentru malaxoare care lucrează cu aceeași viteză a rotorilor, se utilizează aceiași timpi de amestecare în cazul unor viteze diferite ale rotorilor:

$$\frac{t_2}{t_1} = \frac{N_1}{N_2} \tag{14.266}$$

criteriu care are totuși în vedere diferențe rezonabile între vitezele rotorilor celor două utilaje.

Pentru construirea modelelor matematice ale malaxoarelor discontinue și continue s-a aplicat metoda larg cunoscută în cazul reactoarelor cu parametri discreți, în cel de-al doilea caz secționînd imaginar cu două plane perpendiculare pe axul rotorului un segment echivalent

Scanned with OKEN Scanner

cu un malaxor discontinuu cu parametri medii. Problema este simplificată postulînd că:

— condițiile hidrodinamice ale amestecării sînt staționare;
— gradientul vitezei este constant;
— temperatura materialelor inițiale este egală cu temperatura camerei;
— caracteristicile termice ale componenților nu se modifică semnificativ în proces;
— temperaturile camerei și rotorilor sînt identice și constante;
— gradientul presiunii în camera de amestecare este constant;
— viteza proceselor fizico-chimice concomitente este mult mai mare decît viteza de amestecare.

Descrierea macrocineticii formale este similară pentru procesul continuu și discontinuu (mici deosebiri apar la bilanțul concret de materiale și termic).

Bilanțul de materiale va fi:

$$\Sigma V_i = \int_0^t (Q_v - \Sigma V_e)\, \mathrm{d}t \tag{14.267}$$

unde: ΣV_i este volumul materialelor existente inițial și intrate;
ΣV_e — volumul materialelor ieșite;
Q_v — fluxul volumic al componentelor.

Pentru descrierea proprietăților viscoelastice se folosește *modelul Alfrey-Aleksandrov:*

$$\frac{\mathrm{d}^2\tau}{\mathrm{d}t^2} + \left[\frac{E_0}{\eta} + \frac{E_0}{\eta} + \frac{E}{\eta^*}\right]\frac{\mathrm{d}\tau}{\mathrm{d}t} + \frac{E_0 E}{\eta\eta^*}\tau = \frac{E_0 E}{\eta^*}\gamma \tag{14.268}$$

unde: E_0 — modul de elasticitate inițial;
E — modulul de elasticitate curent;
η^* — viscozitatea aparentă.

Pentru caracterul nenewtonian al vîscozității ca și pentru dependența ei de temperatură se adoptă forme exponențiale ca:

$$\eta = \eta_0 \exp\left[-b(T - T_0)\right] \tag{14.269}$$

Bilanțul termic trebuie să țină seama, în afara căldurii intrate și ieșite cu fluxul de materiale, de disiparea căldurii în procesul de amestecare astfel:

$$\frac{\mathrm{d}Q_c}{dt} = cPV - \lambda_t S_{cam}(T - T_s) \tag{14.270}$$

Scanned with OKEN Scanner

unde: c este coeficient de proporționalitate;
V — volumul (segmentul de volum) de amestecare;
λ_t — coeficientul total de transfer termic;
S_{cam} — suprafața totală de transfer;
T — temperatura compoziției;
T_s — temperatura suprafeței care preia căldura:

Pentru simplificare, la programarea pe calculator, în relația 14.268 se înmulțesc ambii termeni cu $\eta\eta^*/E_0E$ și coeficienții care se obțin pentru $|d^2\tau/dt^2|$, $|d\tau/dt|$ și γ pot fi considerați constanți. Efectele de alunecare între compoziție și perete se iau în considerare indirect, prin mărimile coeficienților modelului.

Modele de felul celui prezentat au fost verificate experimental [206] pentru operații continue și în șarje, găsindu-se abateri medii pătratice de pînă la 10% pentru limite de încredere de 95%.

În tabelul 14.7 se prezintă valorile unor parametri caracteristici modelării malaxoarelor.

Tabelul 14.7

Modelarea malaxoarelor Banbury

Parametri	Malaxoare Banbury						
	Nr. 3 A		Nr. 11		Nr. 27		
	Caracteristici tehnice	Modelat după nr. 11	Caracteristici tehnice	Moldelat după nr. 3 A	Caracteristici tehnice	Modelat după nr. 3 A	Modelat după nr. 11
Turația rotorilor, rot·min^{-1}	60	60,8	40	39,4	32	32	32
Volumul camerei, dm^3	75	70	235	289	618	618	560
Raza camerei, cm	18,4	18,3	28	28,4	—	35	35
Lungimea camerei, cm	61	54	81	93,5	—	115	102
Lungimea/Rază	3,3	2,9	2,9	3,3	—	3,3	2,9
Durata amestecării, s	62	58	100	100	—	143	143

Se constată o concordanță satisfăcătoare a rezultatelor modelării cu datele practice, abaterea cea mai mare ($\sim$ 12%) la modelarea volumului se datorește probabil nerespectării raportului lungime/rază în asemănarea geometrică.

14.9. REOLOGIA EXTRUDERII ELASTOMERILOR

În industria de prelucrare a cauciucului, operația de extrudere se utilizează mai ales pentru formarea semifabricatelor, acoperirea cablurilor, regenerare etc. dar uneori și pentru perfectarea amestecării sau chiar executarea completă a acesteia.

Scanned with OKEN Scanner

Din schema extruderului cu melc, în principiu se deosebesc ca părți principale un coș de alimentare, melcul-elementul principal care se rotește într-o cămașă cilindrică cu posibilitățile de încălzire și/sau răcire (eventual pe zone) și o filieră prin care ieșind materialul ajunge la forma dorită.

Pe lîngă destinația generală de formare a semifabricatelor, operația de exturdere are o serie de utilizări speciale: filtrare, paletizare, lamelare, masticare .

Masticarea în sensul de față are în vedere modificarea prealabilă a plasticității elastomerilor cu rigiditate inițială ridicată, îndeosebi a cauciucului natural de calitatea RSS.

Filtrarea se practică de regulă pentru compoziții intermediare, care nu conțin grupa de vulcanizare, deoarece operația se face la 100—120°C. Ea poate fi conjugată cu peletizare, lamelare sau profilare, după nevoie. Filtrarea se practică și ca etapă în procesele de regenerare.

Peletizarea sau lamelarea se practică în scopul aducerii compoziției într-o formă mai ușor de manipulat, depozitat și dozat pentru operațiile ulterioare. Foile sau peleții, după ieșirea din agregat, trebuie să se trateze antiadeziv și să se răcească, pentru că în timpul depozitării să nu se lipească în masă.

Pentru masticare au fost dezvoltate construcții speciale de extrudere (cunoscute ca masticatoare Gordon). Materialul este presat, cu ajutorul unui piston, în pasurile melcului care, la început, are dimensiuni mai mari și transportate spre capul de extrudere cu un melc al cărui pas scade. Materialul se încălzește datorită frecării interne și are loc un proces intensiv mecanochimic de masticare. În funcție de caracteristicile melcului, masticarea decurge pînă la grade diferite de distrucție, în practică utilizîndu-se baterii de masticare cu melc precum și trecerea repetată prin același extruder.

În procesele de regenerare, prelucrarea mecanochimică în extruder, în prezența unor plastifianți și agenți de regenerare adecvați, poate înlocui operația de distrucție termooxidativă.

Tipurile dezvoltate în ultimul timp, cu înălțimea variabilă a nervurii de la maxim pînă la anulare și cu practicarea în cămașă a unor nervuri cu alternanța inversă a înălțimii (mărci comerciale: Shearmix, Transfermix), sau cu pas variabil, tind să realizeze o amestecare intensivă (dispresivă) mai bună.

Principalele categorii de probleme care apar în legătură cu extruderea sînt:

— puterea și turația necesară pentru un anumit debit de extrudere;

— amestecarea și dispersarea realizabile în operația de extrudere;

— relația dintre calitatea produselor extrudate și variabilele sistemului;

Scanned with OKEN Scanner

Caracteristicile principale ale melcului sînt:

— diametrul, dm;
— lungimea relativă, L/dm;
— numărul zonelor funcționale și lungimea lor;
— raportul de compresie;
— geometria canalului melcului.

În prelucrarea cauciucului se utilizează melci cu o lungime relativă mai mică, $L/\mathrm{dm} < 12$, față de cei pentru mase plastice, însă tehnologiile privind alimentarea la rece a extruderelor impun utilizarea de melci cu lungimea relativă mai mare.

Se disting, de asemenea, în construcția melcilor, trei zone funcționale: de alimentare, de tranziție sau compresie și de dozare sau pompare.

Se acceptă că debitul unei mașini de extrudere este rezultanta a trei tipuri de curgere [207, 208]:

— curgerea prin antrenare datorită aderenței materialului în stare topită la peretele cilindrului, cu un profil al vitezelor aproximativ liniar, fără variația presiunii cînd capătul de refulare este deschis (lipsa filierei);

— curgerea datorită gradientului de presiune care se manifestă cînd se lucrează cu filieră și crește în sensul de deplasare a topiturii;

— curgerea datorită scăpărilor în spațiul dintre vîrful spirei și peretele interior al cilindrului.

În tabelul 14.8 se prezintă unele caracteristici tehnice ale extruderelor pentru elastomeri

Tabelul 14.8

Caracteristicile tehnice ale extruderelor pentru compoziții de elastomeri

Diametrul melcului, mm	Raportul lungime/diametru	Viteza unghiulară rot · min^{-1}	Puterea de antrenare, kW	Compresia melcului
32	5	20—120	4,5	1,5—2,0
32	10	20—120	4,5	1,5—2,0
63	5	20—100	14	1,5—2,0
63	10	12—120	25	1,5—2,0
90	5	20—100	19	1,5—2,0
90	10	20—100	25	1,5—2,0
125	5	20—100	32	1,5—2,0
125	8	12—60	42	1,5—2,0
160	4	12—48	55	1,3—1,8
160	8	12—48	75	1,3—1,8
200	4	25—85	100	1,2—1,6
250	3	25—85	125	1,2—1,6
400	3	12—48	320	1,2—2,0
380/450	4	4—23	320	1,2—2,0

Scanned with OKEN Scanner

Dintre dezvoltările semnificative realizate în ultimul timp în operația de extrudere trebuie menționate extruderea cu alimentare la rece și folosirea extruderelor cu vid. Pe cînd, la extruderele cu alimentare la cald, operația de extrudere se limitează la transportul și compactizarea materialului căruia i se dă forma dorită, extruderele cu alimentare la rece preiau și faza de preîncălzire avînd un L/dm de pînă la 15 și cu o zonă a melcului adaptată acestei funcții suplimentare pe care o preia. Avantajele folosirii extruderelor cu alimentare la rece se rezumă la următoarele: nu sînt necesare valțuri de preîncălzire și deci nici manopera, spațiul, energia, apa de răcire aferente vălțuirii, se poate asigura o alimentare mai uniformă a materialului, reducîndu-se oscilațiile dimensionale ale profilatului. Față de aceste avantaje sînt și unele dezavantaje: trebuie asigurată o formă adecvată de alimentare la rece (granule, fișie etc.), operare mai pretențioasă, costul extruderului însuși este mai mare, productivitatea extruderului este adesea mai mică.

14.9.1. Analiza curgerii la operația de extrudere

Elaborarea unei teorii privind curgerea în cazul extruderului cu melc a avut în vedere modelul matematic pentru curgerea între plăci paralele, parcurgîndu-se etapele a două plăci infinite — cea superioară în mișcare, a unui canal finit și o placă infinită în mișcare, ajungîndu-se la modelul, apropiat de cel al extruderului cu melc, format dintr-un canal curbat și apoi circular.

Curgerea datorită presiunii a fost tratată de Boussinesq [209], o tratare completă fiind făcută de Rowell și Finlayson [210] în 1922, după care au apărut numeroase lucrări teoretice și experimentale [211—214].

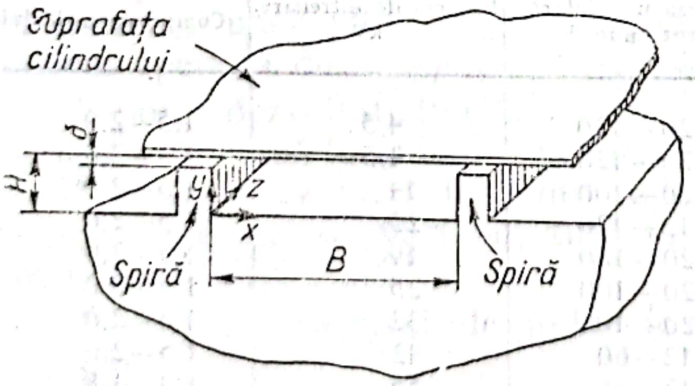


Fig. 14.40. Schema rectangulară a canalului melcului.

În abordarea teoretică a curgerii prin canalul melcului se consideră canalul drept (desfășurat de pe miezul melcului), suprafața desfășurată a cilindrului (ca o placă) deplasîndu-se pe canal cu o viteză constantă în direcția z, situația fiind prezentată schematic în fig. 14.40.

Pentru simplificare se consideră că nu au loc alunecări ale materialului, curgerea este newtoniană, incompresibilă și izotermă.

Scanned with OKEN Scanner

Raportul între adîncimea canalului H și lățimea acestuia B este mic, $H/B \ll 1$, în sistemul de coordonate rectangular orientat ca în figură, *axa x* este paralelă cu axa de simetrie a melcului și formează cu axa z un unghi α egal cu înclinarea filetului.

Suprafața desfășurată a cilindrului se deplasează deasupra canalului cu viteza v, aceasta reprezentînd viteza tangențială pentru cazul cînd canalul este amplasat helicoidal într-un cilindru cu mișcare de rotație avînd valoarea:

$$v = \pi N d_c \tag{14.271}$$

unde: N este turația melcului;
d_c — diametrul interior al cilindrului.

Considerînd P_1 și P_2 presiunile la intrare și respectiv la ieșire din canalul melcului, debitul de extrudere prin melc (Q) este

$$Q = \frac{vBH}{2} + \frac{BH^3}{12\eta}\left(\frac{P_1 - P_2}{L}\right) \tag{14.272}$$

L reprezintă lungimea plăcii din ecuația modelului curgerii între plăci paralele. Pentru creșterea debitului trebuie mărită turația melcului datorită căreia crește valoarea vitezei. Limitarea însă a creșterii turației melcului, care generează eforturi mari de forfecare și chiar degradarea materialului, obligă la modificarea variabilelor geometrice, o presiune la ieșire ridicată (P_2) rezultînd din modificări ale lățimii (B), adîncimii (H) și lungimii (L) canalului.

Rearanjînd ecuația 14.272 la forma

$$P_2 - P_1 = 12\eta L\left(\frac{v}{2H^2} - \frac{Q}{BH^3}\right) \tag{14.273}$$

se constată că prin creșterea laturii canalului se obține o creștere a presiunii care, de asemenea, este limitată de efectele nedorite la intrarea și ieșirea materialului. O adîncime optimă a canalului (H_{opt}) este dată de relația:

$$H_{opt} = \frac{3Q}{Bv} \tag{14.274}$$

Valoarea lui α, funcție de diametrul cilindrului d_c, este

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{B_s}{vd_c} \tag{14.275}$$

B_s fiind dinstanța dintre două spire

Scanned with OKEN Scanner

Lățimea canalului, B, fiind perpendiculară pe distanța dintre spire B_s, are valoarea

$$B = B_s \cos \alpha - b \tag{14.276}$$

b fiind lățimea (grosimea spirei).

Din fig. 14.40 se constată că de-a lungul canalului, în direcția z, curgerea este bidimensională, anume $v_z(x, y)$, iar componenta vitezei suprafeței cilindrului în direcția x corespunde unei curgeri circulare care conduce la ameliorarea procesului de amestecare și/sau omogenizare a compoziției.

Utilizînd formularea matematică pentru cele trei componente ale curgerii în coordonate rectangulare, aceeași ca pentru curgerea între plăci paralele, pentru condițiile limită:

$$\begin{aligned} v_z(0, y) &= 0 \\ v_z(x, 0) &= 0 \\ v_z(B, y) &= 0 \\ v_z(x, H) &= 0 \end{aligned} \tag{14.277}$$

și ținînd seama că pentru canale cu adîncimi mici:

$$\frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2} \ll \frac{\partial^2 v_z}{\partial y^2} \tag{14.278}$$

rezultă

$$\frac{\partial p}{\partial z} = \eta \frac{\partial^2 v_z}{\partial y^2} \tag{14.279}$$

$$\begin{aligned} v_z(0) &= 0 \\ v_z(H) &= V_z, \end{aligned}$$

soluția ecuației fiind

$$v_z = \frac{v_z y}{H} - \frac{y(H - y)}{2\eta} \frac{\partial p}{\partial z} \tag{14.280}$$

Debitul volumic se obține printr-o dublă integrare a vitezei pe secțiunea transversală a canalului, anume

$$Q = \int_0^H \int_0^B v_z \, dz \, dy \tag{14.281}$$

Scanned with OKEN Scanner

care după integrare devine

$$Q = \frac{V_z BH}{2} f_a - \frac{BH^3}{12\eta}\left(\frac{\partial p}{\partial z}\right) f_p \qquad (14.282)$$

unde f_a este factorul de formă al curgerii prin antrenare, iar f_p corespunzător acțiunii gradientului de presiune conform relațiilor

$$f_a = \frac{16B}{\Pi^3 H} \sum_{i=1,3,5\ldots}^{\infty} \frac{\text{th}\,(i\Pi H/2B)}{i^3} \qquad (14.283)$$

$$f_p = 1 - \frac{192H}{\Pi^5 B} \sum_{i=1,3,5\ldots}^{\infty} \frac{\text{th}\,(i\Pi H/2B)}{i^5} \qquad (14.284)$$

Ambii factori de formă sînt funcții unice de raportul H/B, după cum se poate constata din fig. 14.41.

Pentru melci cu canale cu adîncime foarte mică, în raport cu lățimea, ecuația 14.282 se reduce la:

$$Q = \frac{BH}{2} v_z - \frac{BH^3}{12\eta}\left(\frac{\partial p}{\partial z}\right) \qquad (14.285$$

deoarece factorii de formă au valoarea unu (fig. 14.41)

Pentru componenta vitezei de curgere pe direcția x, ținînd seama de presupunerea anterioară, la relația 14.278, se admite de asemenea că

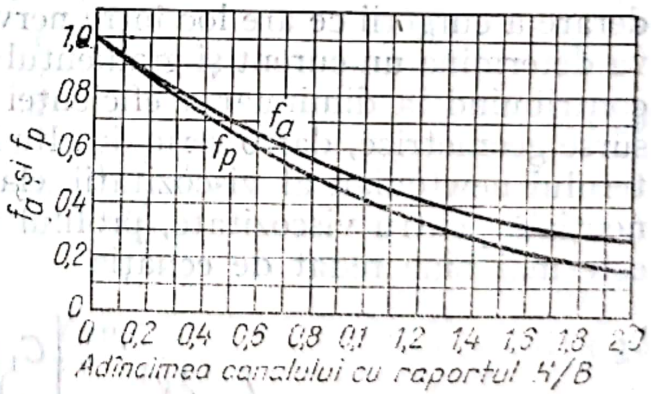


Fig. 14.41 Factorii de formă pentru curgerea tip piston și a presiunii conform ecuațiilor 14.283 și 14.284.

$$\frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2} \ll \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} \qquad (14.286)$$

de unde

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \eta \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} \qquad (14.287)$$

Scanned with OKEN Scanner

iar pe baza condițiilor limită

$$v_x(0) = 0$$
$$v_x(H) = v_x \tag{14.288}$$

cu soluția

$$v_x = -y\frac{v_x}{H} - \frac{y(H-y)}{2\eta}\frac{\partial p}{\partial x} \tag{14.289}$$

Aportul curgerii pe direcția v_x se referă numai la circulația materialului, de aceea debitul datorat acestei componente este nul, după expresia

$$\int_0^H v_x(y)\,dy = 0 \tag{14.290}$$

în care introducînd v_x din relația 14.289 rezultă

$$\frac{\partial p}{\partial x} = -\frac{6\eta v_x}{H^2} \tag{14.291}$$

și

$$v_x = y\left(\frac{v_x}{H}\right)\left[2 - \left(\frac{3y}{H}\right)\right] \tag{14.292}$$

ecuație ce nu mai cuprinde viscozitatea și gradientul de presiune, ci numai viteza de curgere.

O cale de ameliorare a teoriei prezentate constă în luarea în considerare a curgerii ce are loc între nervurile melcului și cămașă; forfecarea va determina un curent și gradientul de presiune un contracurent, ambele contribuind la diminuarea eficienței melcului. Acestea sînt limitări din surse geometrice, dar o serie de alte limitări provin din neglijarea caracterului newtonian al viscozității elastomerilor. Admițînd o lege exponențială pentru viscozitate, profilul vitezei în lungul canalului melcului este mai bine redat de ecuația

$$-\frac{\partial x}{\partial_x} + \frac{\partial\left[C_1\left(\frac{\partial v_x}{\partial y}\right)^m\right]}{\partial y} = 0 \tag{14.293}$$

care admite condițiile limită ale relației 14.290 și neglijarea componentei v_z. Soluția acestei ecuații diferențiale, dată de M i d d l e m a n [215], este:

$$\frac{Qv_\delta}{v_x\delta B} = G\left[\omega,\ \frac{v_x}{\delta},\ \left(\frac{C_2L}{\Delta p\delta}\right)^{1/c}\right] \tag{14.294}$$

Scanned with OKEN Scanner

Puterea necesară pentru antrenarea melcului este de asemenea de așteptat să fie proporțională cu $\omega^{(c+1)}$,

Faptul că elastomerii urmează la curgere legea puterii a condus la dezvoltarea unor ecuații ale curgerii de către M o o n e y [31] pe care acesta le-a adoptat mai tîrziu la filiere circulare sau rectangulare, gradientul de presiune fiind exprimat, pentru filieră circulară, după relația

$$\Delta p = C_3\left[\frac{Q_f}{\Pi r_f}\right]^{1/m} + \frac{2l_c}{r_f}\left[\frac{Q_f}{\Pi r_f^2}\frac{n+3}{C_4}\right]^{1/n} \tag{14.295}$$

iar pentru filieră rectangulară, după relația

$$\Delta p = C_3\left[\frac{Q_f}{2B^2A}\right]^{1/m} + \frac{l_r}{B}\left[\frac{Q_f}{2B^2A}\frac{n+2}{C_4}\right]^{1/n} \tag{14.296}$$

În care: C_3, C_4, m și n sînt constante reologice determinate cu reometrul, Q_f — debitul de material care trece prin filieră, r_f — raza filierei circulare, l_c — lungimea filierei circulare, A, $2B$ și l_r dimensiunile filierei rectangulare, respectiv lățimea, înălțimea secțiunii și lungimea filierei.

Exprimînd relația debitului extruderului incluzînd și caracteristicile filierei, prin folosirea datelor ecuației 14.181 și a căderii de presiune în cazul unei curgeri liniare a unui lichid newtonian (relație de tip Hagen — Poiseuille), $\Delta p = c_1 \eta Q l_f$, rezultă debitul

$$Q = \frac{\frac{1}{2} v_x \delta B}{1 + \frac{BH^3 l_f c_1}{12L}} \tag{14.297}$$

și

$$p = -\frac{6\eta v_x L}{\delta^2\left(1 + \frac{12L}{BH^3 l_f c_1}\right)} \tag{14.298}$$

l_f fiind lungimea filierei și c_1 o funcție a geometriei secțiunii de curgere.

Se observă că debitul crește liniar cu viteza și lungimea melcului, este independent de viscozitate și scade cu creșterea lungimii filierei; dependența de adîncimea nervurii este mai complexă. Creșterea presiunii în melc este proporțională cu viscozitatea și viteza melcului și este o funcție crescătoare cu lungimea filierei.

Scanned with OKEN Scanner

O bună amestecare este determinată și de timpul pe care îl petrece în extruder o particulă de material, în ecuația 14.299 fiind prezentată forma finală dată de T a d m o r și K l e i n [216];

$$t = \left(\frac{1}{3v(1 + Q_p/Q_d)\sin\alpha\cos\alpha}\right) \cdot \left(\frac{3B/H - 1 + 3[1 + 2B/H - 3(B/H^2)]^{1/2}}{B/H\{B/H + [1 + 2B/H - 3(B/H)^2]^{1/2}\}}\right) \tag{14.299}$$

Deformarea totală rezultă din relația:

$$\gamma = \dot{\bar{\gamma}} t \tag{14.300}$$

curbele distribuției acesteia arătînd că particule de material din zona peretelui cilindrului, sau la suprafața melcului, vor suporta o deformare mai mare, respectiv o amestecare mai bună, față de cele din centrul canalului melcului.

Tensiunile de forfecare pe suprafața cilindrului, în baza relațiilor componentelor tensorului acestora în coordonate, rectangulare sînt exprimate prin relația:

$$\tau_{yx}\left(\frac{\partial v_x}{\partial y}\right)_{y=H} \text{ și } \tau_{yx}\left(\frac{\partial v_z}{\partial y}\right)_{y=H} \tag{14.301}$$

din care se obțin vitezele de forfecare prin derivarea ecuațiilor 14.280 și 14. 292. După o serie de transformări, avînd la bază modelul curgerii Couette, se formulează puterea de acționare prin ecuația:

$$P = \int_0^L \int_0^B \left[\frac{4\eta v_x^2}{H} + \frac{\eta v_z^2}{H} + \frac{v_z H}{2}\left(\frac{\partial p}{\partial z}\right)\right] dx dz \tag{14.302}$$

Cantitatea mare de căldură disipată în extrudere face ca această operație unitară să fie esențial neizotermă; trebuie soluționată ecuația de energie simultan cu ecuațiile de curgere. Forma corespunzătoare a ecuației care include termenii de convecție și conducție (cu excepția conducției în direcția de curgere) ar fi:

$$\rho C\left[v_x \frac{\partial T}{\partial x} + v_z \frac{\partial T}{\partial z}\right] = C_5\left[\frac{\partial^2 T}{\partial^2 z} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2}\right] + \tau_{xy}\frac{\partial v_x}{\partial y} + \tau_{yz}\frac{\partial v_z}{\partial y} \tag{14.303}$$

Soluționarea concomitentă a ecuației 14.282 cu ecuația

$$C_5 \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + C_6\left(\frac{\partial v_x}{\partial y}\right)^{c+1} = 0 \tag{14.304}$$

Scanned with OKEN Scanner

este de asemenea posibilă avînd condițiile limită

$$T(0) = T_0\,;\; T(H) = T_H \qquad (14.305)$$

Trebuie observat, de asemenea, că disiparea căldurii reduce viscozitatea și mărește viteza de curgere pentru aceeași diferență de presiune sau viteză a melcului.

În transpunerea la scară a operației de extrudere se apelează, de asemenea, la criteriile adimensionale. Menținînd aceeași turație ω, viteza caracteristică este $\Pi\, d_c\omega$, iar debitul de extrudere Q va fi proporțional cu factorul scalei la cub.

14.9.2. Umflarea după filieră

În operația de extrudere a elastomerilor și compozițiilor acestora, umflarea după filieră ca o problemă a stabilității dimensionale și a defecțiunilor de aspect, analizate în literatura de specialitate ca fractura topiturii, au o importanță majoră.

Factorii principali care afectează umflarea după filieră și condițiile critice ale deformării sînt:

— elastomerul, natura și caracteristicile moleculare;

— materialul de ramforsare, cantitatea și calitatea acestuia;

— energia acumulată de elastomer în timpul operației de amestecare;

— metoda de amestecare folosită, îndeosebi cea în mai multe faze, utilizînd amestecuri intermediare;

— condițiile de temperatură și forfecare ale procesului de extrudere.

Se cunoaște că, spre deosebire de plastomeri, elastomerii avînd o temperatură de vitrifiere scăzută, materialul extrus se relaxază pînă la atingerea unui echilibru în ce privește parametrii dimensionali de aceea, în tehnicile folosite trebuie asigurate o serie de condiții ca: menținerea constantă a temperaturii în perioada relaxării, măsurarea trebuie să evite orice influență care ar putea produce deformarea, înaintea măsurării să se elimine orice fel de presiune pentru a permite stabilizarea materialului umflat.

Tehnicile de măsurare a umflării după filieră cele mai utilizate sînt cele de cîntărire, ale contracției și mai puțin cele optice, care în schimb au o utilizare largă în cazul plastomerilor.

În urma unor măsurători optice folosind laserul cu un reometru capilar Monsanto [207] au rezultat o seamă de date referitoare la influența tipului de elastomer prezentate în tabelul 14.9; în fig. 14.42 și 14.43, arătîndu-se influența aliajelor de elastomeri și chiar a sortului din cadrul aceluiași tip de polimer, în cazul de față cauciucul SMR [218].

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul **M 14.9**

Influența elastomerului asupra materialului extrus

Amestecul	Temperatura, °C	Viteza de forfecare, s^{-1}	Filiera		Umflarea, după relaxare de 60 secunde, %
			diametrul, mm	lungimea relativă	
SMR 5 CV/50p HAF	100	180	1,51	20	25,2
SKI — 3/50p HAF	100	180	1,51	20	19,5
Poliizopren (Natsyn)/50p HAF	100	180	1,51	20	27,5
SBR 1500/50p HAF	100	180	1,01	30	13,0
EPDM (Vistalon)/70p ISAF	100	180	1,51	20	38,0
NBR (Krynac)/110p GPF	100	180	1,01	30	21,0

Studiile efectuate cu privire la influența negrului de fum [114, 219—223] au arătat următoarele:

— în compozițiile de elastomer conținutul ingrediente ranforsante, în deosebi negru de fum, descrește capacitatea de umflare și aspectul neuniform, contribuind astfel la ameliorarea caracteristicilor de extrudere;

— conținutul mai ridicat de negru de fum descrește umflarea extrudatului;

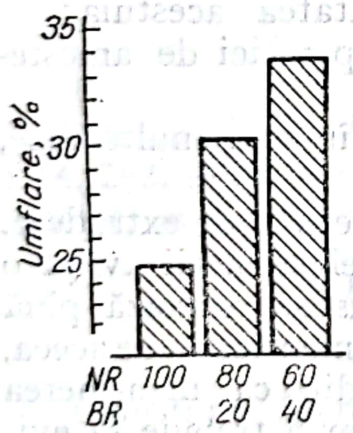


Fig. 14.42 Efectul conținutului de BR asupra umflării după filieră pentru sistemul NR/BR și 50 părți HAF, după o relaxare de 60 secunde; temperatura 100°C, $\dot{\gamma} = 180\ s^{-1}$, filiera: diametrul 1,01 mm și lungimea relativă 30.

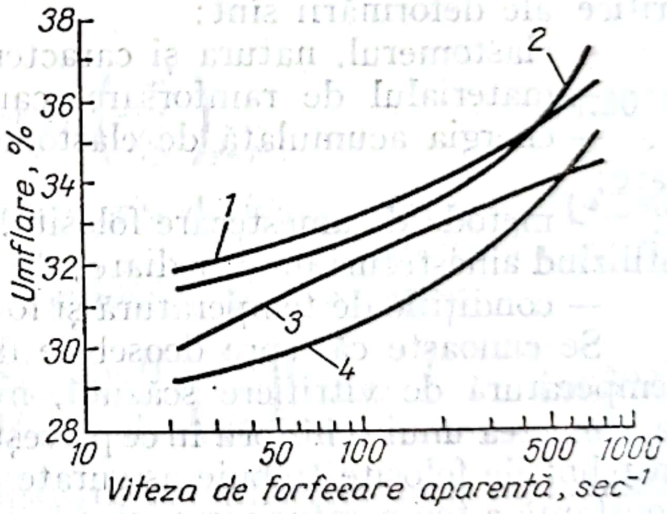


Fig. 14.43 Efectul sortului de cauciuc natural în sistemul 80/20 NR/BR, după o relaxare de 60 secunde:

1 — SMR 20; *2* — SMR 10; *3* — SMR 5 CV; *4* — SMR 5L

— efortul de forfecare critic generator al defectului „fractura topiturii" crește odată cu cantitatea și activitatea negrului de fum utilizat.

Fig 14.44 demonstrează acest lucru pentru SBR conținînd diferite cantități de negru de fum de structură joasă.

Corectîndu-se raportul de umflare B cu fracția volumică a fazei polimerului $(1-\varphi)$, fig 14.44 se exprimă printr-o singură curbă [224], ca în fig 14.45.

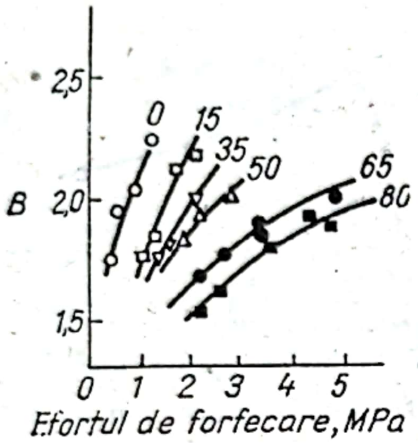


Fig. 14.44 Efectul conținutului de negru de fum asupra umflării, pentru SBR 1500; B = = raport de umflare; temperatura 100°C; filiera: diametrul mm și lungimea relativă 15,6.

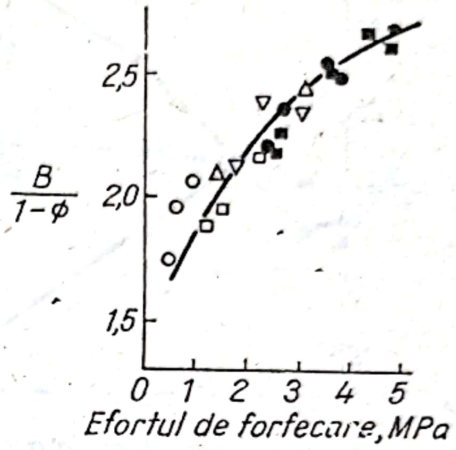
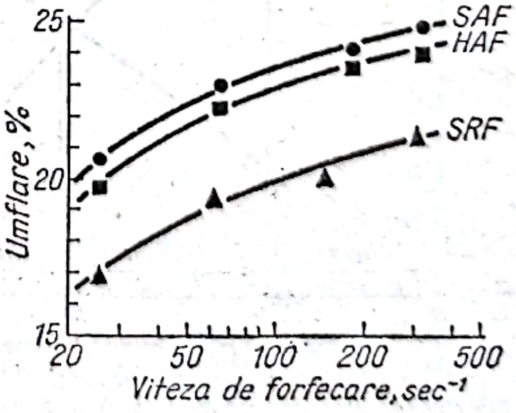


Fig. 14.45 Umflarea după filieră din fig. 14.44 corectată cu fracția volumică a elastomerului

Faptul că negrul de fum de structură înaltă nu conduce la aceeași simplificare, care denotă influența fazei-polimer, arată un mecanism mai complex a cărei explicație a constat în faptul că o parte din elastomer este înglobat (încorporat) în neregularitățile particulelor de negru de fum, ca și cum ar mări cantitatea acestuia [225].

Fig. 14.46 Comportarea la umflarea a unei compoziții de cauciuc natural conținînd, 60 părți în greutate, diferite tipuri de negru de fum, după o relaxare de 60 secunde; filiera și temperatura ca în fig. 14.42.



Studii privind cauciucul natural (cu diferite tipuri de negru de fum (SAF, HAF, SRF) au fost elaborate, măsurătorile fiind efectuate cu aparatul menționat mai sus [128], rezultatele fiind prezentate în fig. 14.46 și 14.47.

Scanned with OKEN Scanner

Efectul amestecării și prelucrării, respectiv efectul energiei înmagazinate în aceste operații au fost studiate și experimental [185, 226, 227, 228], (fig. 14.48, 14.49 și 14.50).

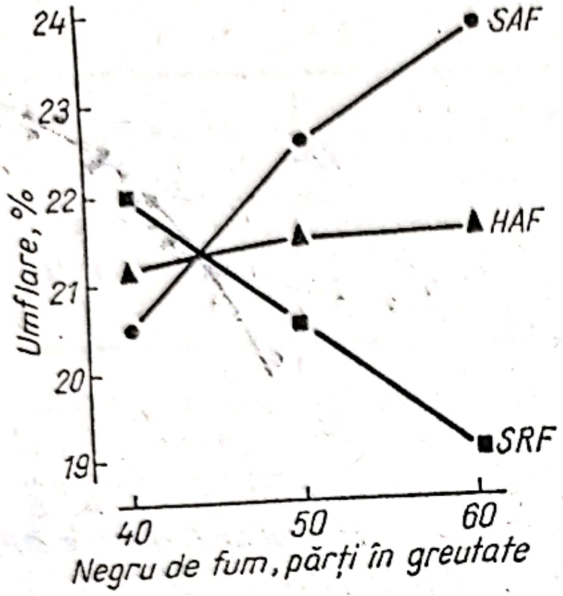


Fig. 14.47 Efectul tipului de negru de fum în compoziții pe bază de cauciuc natural asupra umflării, după o relaxare de 60 secunde, caracteristicile filierei, temperatura și viteza de forfecare ca în fig. 14.42.

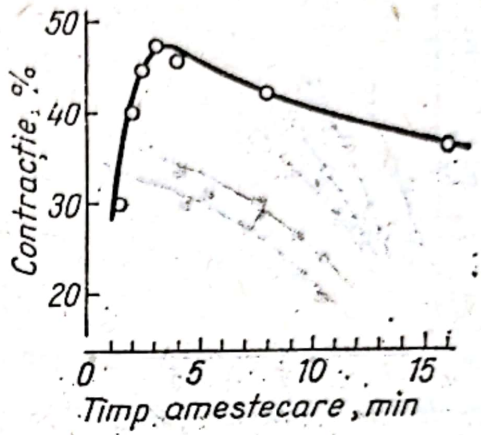


Fig. 14.48 Efectul timpului de amestecare asupra umflării unei compoziții pe bază de SBR cu ulei și negru de fum ISAF.

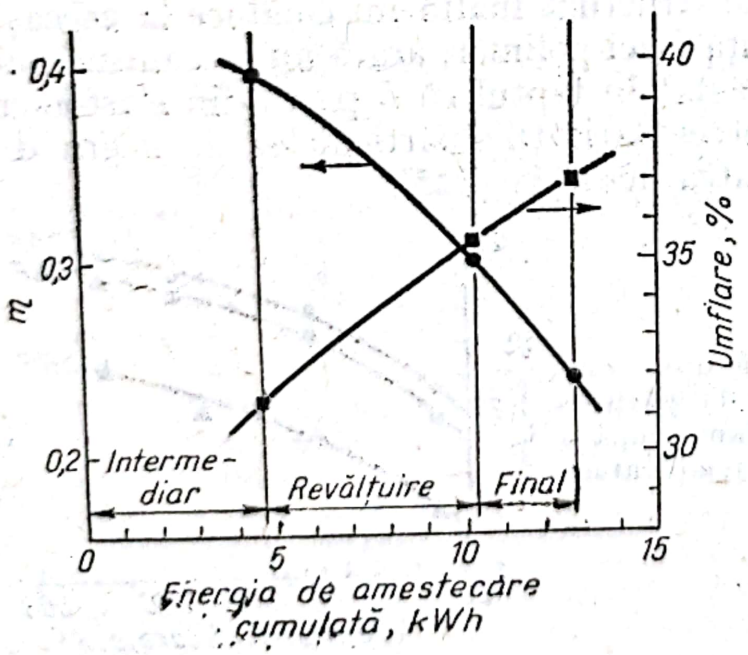


Fig. 14.49 Efectul acumulării de energie la amestecare a unei compoziții cauciuc natural/negru de fum ISAF asupra exponentului n din formula legii puterii și umflării după o relaxare de 60 secunde.

Din concluziile autorilor menționați se pot reține următoarele:
— maximul curbei din fig. 14.48 corespunde dispersiei optime a negrului de fum, energia înmagazinată fiind proporțională cu creșterea structurii negrului de fum;

Scanned with OKEN Scanner

— cantitatea de energie este acumulată în toate etapele de prelucrare (vălțuirea, malaxarea într-unul sau mai multe stadii etc.);

— proprietățile reologice ale elastomerului influențează cantitatea de energie (lucru mecanic) acumulată de compoziție, ceea ce rezultă din fig. 14.49.

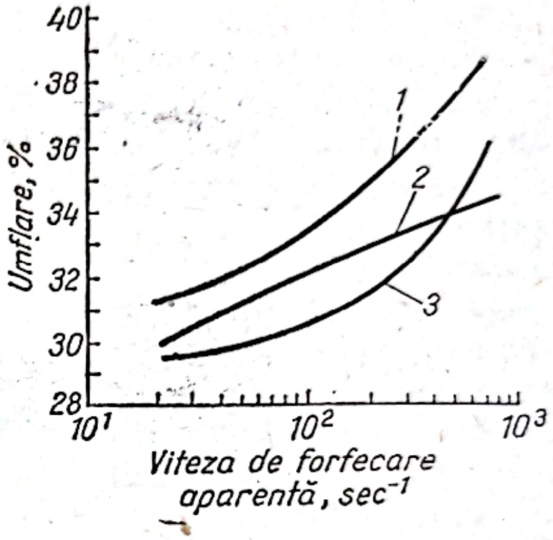


Fig. 14.50 Modul în care influențează procedeele de amestecare asupra umflării unui sistem de elastomeri 80/20 cauciuc natural/cauciuc polibutadienic:

1 — cei doi elastomeri se introduc o dată împreună cu ceilalți componenți în malaxor; *2* — cei doi elastomeri se amestecă separat și apoi se introduc în malaxor; *3* — preamestecuri separate de cauciuc natural + componente și BR + componente și se introduc apoi în malaxor; compoziția mai conține 50 părți în greutate negru de fum HAF și alte componente pentru un amestec intermediar (plastifianți, oxid de zinc), caracteristicile filierei și temperatura ca în fig. 14.42.

Instabilitatea curgerii și defectele geometrice și de aspect ale materialului extrudat, au fost studiate și tratate teoretic și experimental îndeosebi pentru plastomeri, influențele presiunii asupra morfologiei polimerului sau compozițiilor acestuia manifestîndu-se prin orientare și cristalizare indusă, temperatura fiind de asemenea responsabilă pentru ameliorarea sau deteriorarea profilului materialului.

14.10. INJECȚIA ELASTOMERILOR

Tehnologia injecției, care s-a impus de mult timp în prelucrarea termoplastelor, găsește aplicații tot mai numeroase și în prelucrarea elastomerilor datorită atributelor sale tehnice și economice. Există o varietate de utilaje de prelucrare prin injecție, dar pentru aspectele aferente lucrării de față este util să amintim că ele pot fi grupate în mașini cu plunger, mașini cu melc și mașini cu melc ce execută și mișcare axială (de plunger). În fig. 14.51 se prezintă, principial, o mașină de injecție cu melc-plunger. În operațiunea de injecție, matrița este mai întîi închisă iar plungerul (sau melcul-plunger) este retras; în fața plungerului se introduce cantitatea stabilită din compoziția de injectat (melcul-plunger transportă el însuși materialul de la gura de alimentare spre zona de dozare) care, trecînd prin zona de încălzire și, în continuare, prin duza și canalul de

Scanned with OKEN Scanner

injecție al matriței, este adusă în faza imediat premergătoare vulcanizării, dar este suficient de fluidă pentru a umple corect locașul matriței la presiunea înaltă stabilită; cînd reticularea a atins nivelul optim, matrița este deschisă și piesa este evacuată (între timp, mașina poate relua ciclul de injecție

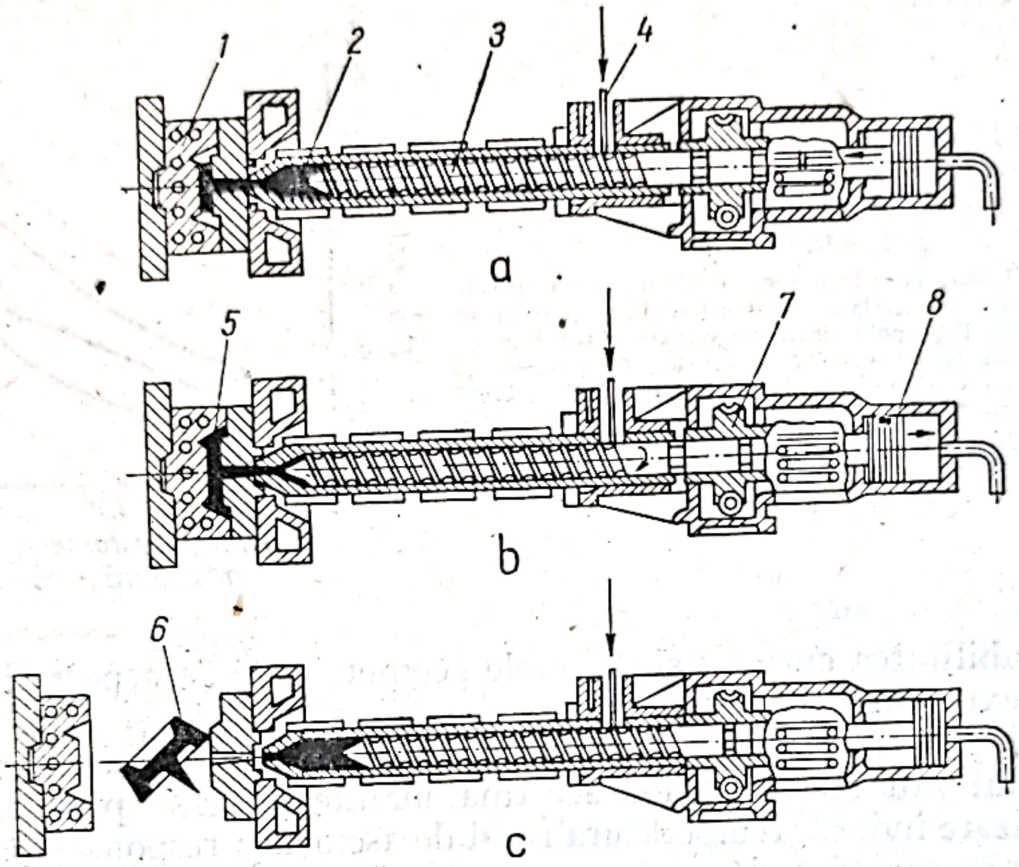


Fig. 14.51 Schema unei mașini de injecție cu șnec-plunger:
a — presarea compoziției în locașul matriței prin acțiune de plunger; *b* — vulcanizarea produsului aflat în matriță și, concomitent, pregătirea unei noi cantități pentru injecție prin plastifiere și încălzire, prin rotirea melcului în timp ce acesta revine la poziția inițială (deplasare spre dreapta); *c* — evacuarea din matriță a produsului vulcanizat;
1 — matriță; *2* — cilindrul cu elementele de încălzire; *3* — melcul-plunger; *4* — pîlnia de alimentare; *5* — compoziția injectată în matriță; *6* — produsul evacuat din matriță; *7* — mecanismul de antrenare a melcului în rotație; *8* — cilindru hidraulic pentru deplasarea axială (de plunger).

într-o altă matriță). Din această evoluție a operației de injecție sînt de reținut variabilele cele mai importante: presiunea aplicată de organul activ (plunger, melc, melc-plunger; acesta din urmă realizează în aceeași operație două trepte de presiune); temperatura zonei de încălzire, temperatura matriței, timpul de lucru al organului activ (avansarea plungerului, rotirea melcului, sau succesiunea celor două acțiuni la melcul-plunger), timpul cît matrița stă închisă și timpul cît matrița stă deschisă. În principiu, un produs de bună calitate poate fi obținut dacă se injectează în matriță cantitatea corespunzătoare din compoziția de elastomer, la temperatura și presiunea adecvate. Timpul este o varia-

Scanned with OKEN Scanner

bilă importantă și, de obicei, evoluția presiunii se prezintă în funcție de timp; de asemenea se poate reprezenta temperatura funcție de timp sau se pot face corelații presiune-temperatură. Cele trei variabile importante ale procesului de injecție — timpul, temperatura, presiunea — sînt, la rîndul lor, determinate de trei seturi de condiții: condiții legate de mașină, condiții legate de matriță și condiții legate de caracteristicile compoziției de elastomer. Compoziția de elastomer are comportare nenewtoniană, curgerea materialului are loc în condiții neizoterme și este însoțită de procesul chimic de vulcanizare, iar geometria însăși a secțiunii de curgere, pentru a răspunde altor cerințe, este adesea complicată astfel că nu va surprinde faptul că tehnologia injecției elastomerilor s-a dezvoltat pe baze experimental-empirice. Totuși, chiar dacă soluția completă a multor probleme de injecție este dificil de obținut, apare avantajos și interesant să se selecteze anumite condiții experimentale pentru a verifica aproximările și idealizările acceptate în tratarea teoretică ce va permite să se obțină răspunsuri, fie și numai calitative sau semicantitative pentru problemele practice.

Elastomerii (și compozițiile de elastomeri) sînt, la temperatura camerei, în mod obișnuit, deasupra temperaturii de vitrifiere și cristalizare (spre deosebire de multe dintre termoplaste), totuși viscozitatea lor este foarte mare și este necesară încălzirea lor pentru reducerea viscozității. Compoziția de elastomer încălzită va curge din cilindrul mașinii, prin duză, în locașul matriței în care se formează obiectul; în comparație cu diametrul cilindrului și cu locașul din matriță, secțiunea duzei este foarte mică, iar timpul de trecere a compoziției (respectiv timpul de avans al plungerului) este de ordinul secundelor astfel că viteza de curgere în duză este foarte mare, ceea ce înseamnă că viteza de forfecare este de ordinul 10^3 s^{-1}. Cunoscînd comportarea nenewtoniană a compoziției de elastomer, în acest domeniu al valorilor de forfecare, este de așteptat ca viscozitatea să descrească odată cu creșterea presiunii de injecție, ceea ce înseamnă că timpul de umplere a matriței va scădea în astfel de condiții. Concomitent, trebuie să se rețină că viscozitatea depinde de caracteristicile de transfer termic și că presiunea (de ordinul zecilor pînă la sute de MPa) este suficient de mare pentru ca influența ei asupra viscozității să trebuiască să fie luată în considerare. Așadar, înțelegerea comportării reologice poate contribui la îmbunătățirea proiectării matrițelor, a stabilirii parametrilor optimi de operare, precum și la stabilirea recepturii (dozînd corect plastifianții și auxiliarii de prelucrare, asigurînd un timp de prevulcanizare acoperitor).

Proprietățile reologice ale compoziției, atît viscozitatea cît și elasticitatea, pot avea influențe importante asupra proprietăților fizico-mecanice ale produsului realizat prin injecție. Astfel, cînd cavitatea matriței s-a umplut, viteza de curgere a materialului scade brusc și

Scanned with OKEN Scanner

procesul de reticulare are loc practic în toată masa compoziției; momentul încetării curgerii este în același timp și momentul începerii procesului de relaxare (relaxarea fiind o caracteristică a comportării elastice) și, cu cît materialul este mai elastic, durata relaxării va fi mai mare. Eforturile nerelaxate în momentul în care vulcanizarea a avansat suficient de mult încît relaxarea nu mai este posibilă, se regăsesc în produs (numite curent „tensiuni interne" sau „tensiuni reziduale") și afectează proprietățile acestuia, adesea chiar stabilitatea sa dimensională. Pe de altă parte, scăderea viscozității (de exemplu, ca rezultat al creșterii vitezei de forfecare) conduce la o creștere a gradului de orientare a macromoleculelor și a șarjelor neizomorfe, ceea ce se va reflecta nemijlocit în proprietățile fizico-mecanice și în anizotropia acestor proprietăți în produsul realizat prin injecție. Numeroși parametri ai procesului de injecție pot influența orientarea, dar ponderea lor în ansamblu variază în limite largi; pentru prima aproximare pot servi indicațiile din fig. 14.52 [229].

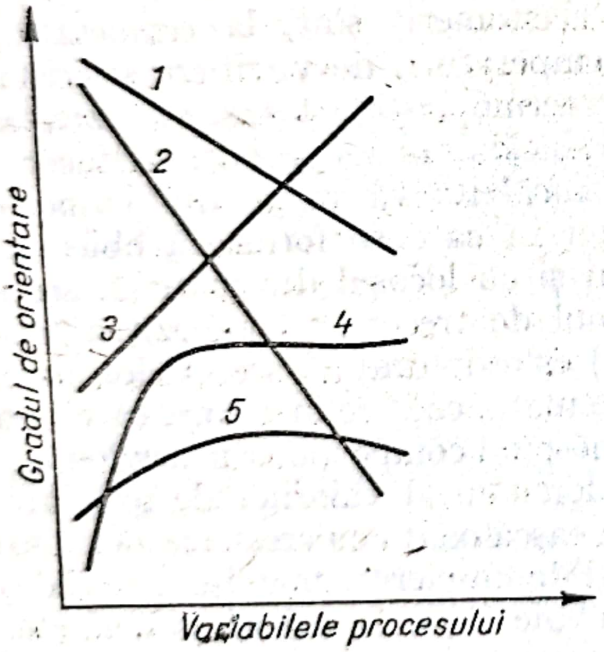


Fig. 14.52 Influența variabilelor procesului de injecție asupra orientării:

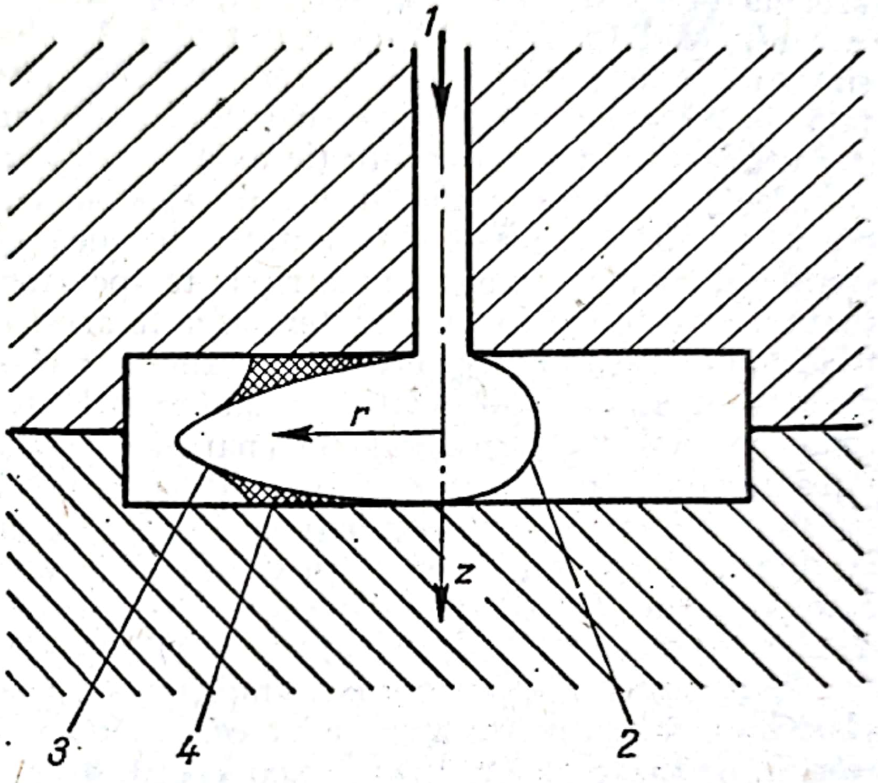
1 — temperatura matriței; *2* — grosimea locașului matriței; *3* — presiunea de injecție; *4* — timpul de menținere la presiune înaltă pînă la imobilizarea rețelei; *5* — temperatura cilindrului.

În continuare, ne vom opri asupra cîtorva fenomene din procesul de injecție în care aspectele reologice au un rol important și anume: modul cum se realizează umplerea matriței cu compoziția de elastomer, curgerea compoziției în duză și canalele matriței și disiparea de energie sub formă de căldură ce acompaniază această curgere.

Modul de umplere a matriței influențează considerabil proprietățile produsului realizat și de aceea, a preocupat numeroși cercetători care au abordat problema teoretic sau experimental. Prin similitudine cu cazul injectării termoplastelor [230], umplerea matriței are loc în trei etape calitativ distincte: (*i*) compoziția de elastomer, în formă fluidă, iese

Scanned with OKEN Scanner

din canalul de injecție cu secțiune mică în spațiul relativ mare al locașului matriței împrăștiindu-se aproximativ radial; (*ii*) pe perioada de tranziție, frontul de umplere trece de la forma aproximativ sferică la o formă plată; (*iii*) frontul aproximativ plat continuă să se deplaseze pînă cînd locașul matriței se umple.



Flg. 14.53 Schema umplerii cavității matriței de injecție:

1 — intrarea compoziției în canalul matriței; *2* — profilul inițial/etapa (i)/; *3* — frontul care avansează /etapa (ii); *4* — zonă în contact cu peretele matriței.

Pentru a aborda teoretic problema, H a n [231] consideră un locaș de formă cilindrică cu înălțime mică în raport cu diametrul, reprezentat schematic în fig. 14.53. Compoziția fluidă de polimer, avînd temperatura T_i intră, printr-un canal circular cu un raport mare L/D, în cavitatea ai cărei pereți au temperatura T_m și se deplasează în direcție radială pînă cînd frontul de polimer atinge peretele cilindric al cavității. În coordonate cilindrice (z, r, θ), ecuația de continuitate este:

$$\rho\,[\partial(rv_r)/\partial r] = 0 \tag{14.306}$$

ecuația de moment este:

$$-(\partial p/\partial r) + \partial\tau_{rz}/\partial z = 0 \tag{14.307}$$

și ecuația energiei este:

$$\rho C_p\left(\frac{\partial T}{\partial t} + v_r\frac{\partial T}{\partial r}\right) = \lambda\frac{\partial T^2}{\partial z} - \tau_{rz}\frac{\partial v_r}{\partial z} \tag{14.308}$$

în care $v_r(r, z, t)$ este componenta r a vitezei, r și z — direcțiile radială și axială, t — timpul de la începerea injecției, ρ — densitatea compo-

ziției, p — presiunea izotropă, τ_{rz} — efortul de forfecare, C_p — capacitatea calorică a compoziției, T — temperatura compoziției și λ — conductivitatea termică a compoziției. În ecuațiile (14.306 — 14.308) au fost adoptate o serie de ipoteze simplificatoare (*a*) $v_z = v_\theta = 0$; (*b*) $\partial v_r/\partial r \ll \partial v_r/\partial z$; (*c*) mărimile eforturilor normale în direcție radială și angulară (τ_{rr} și $\tau_{\theta\theta}$) sînt neglijabile în comparație cu efortul de forfecare τ_{rz}; (*d*) căldura specifică, densitatea și conductivitatea compoziției sînt constante; (*e*) mărimea $\partial v_r/\partial t$ în orice moment este neglijabilă față de ceilalți termeni din ecuațiile de continuitate și de moment; (*f*) conducția termică pe direcție axială este neglijabilă.

Pentru injecția compozițiilor de elastomeri, proprietatea termică cea mai importantă este difuzivitatea termică $\lambda/\rho C_p$ care influențează transferul termic cu peretele matriței; temperatura de vitrifiere, importantă pentru termoplaste, nu interesează în acest caz, domeniul de lucru fiind mult deasupra acesteia. Într-o anumită clasă de elastomeri, proprietățile termice sînt relativ constante (admițînd constante celelalte componente ale recepturii, în special natura și proporția șarjelor). Comportarea reologică însă poate fi foarte diferită pe de o parte, din cauza sensibilității la masa moleculară și distribuția acesteia, la ramificare, la efectul plastifianților și al auxiliarilor de prelucrare, dar mai ales datorită procesului de reticulare ce se declanșează în masa compoziției de elastomer.

Unii autori [232] au simulat umplerea matriței pentru cazul termoplastelor prin rezolvarea numerică a ec. (14.306—14.308) utilizînd pentru efortul de forfecare modelul exponențial

$$\tau_{rz} = A e^{\frac{E}{RT}} \cdot (\partial v_r/\partial z)^n \qquad (14.309)$$

unde E este energia de activare a curgerii, R — constanta gazelor și introducînd condiții limită adecvate. Alți autori, tot pentru termoplaste, au aplicat teoria lubrifierii [173, 233—235].

Un caz deosebit în umplerea locașului matriței se întîlnește în varianta procedeului de injecție cunoscut sub numele de *intruzie*. Intruzia se caracterizează, în principal, prin suprapunerea fazelor de plasticare și injecție (umplerea matriței), cea mai mare parte a volumului locașului fiind completată prin acțiunea de rotație a șnecului (fără deplasare axială). Avantajele procedeului intruziei sînt legate de posibilitatea realizării unor piese mult mai mari (de peste 20 de ori) decît volumul tactului, reducerea timpului de vulcanizare și asigurarea unei vulcanizări mai uniforme în volumul produsului [236].

În fig. 14.54 se prezintă etapele umplerii locașului matriței în procedeul intruziei. În prima etapă, compoziția de elastomer iese din canalul matriței, sub forma unui șnur, în spațiul locașului, fără a întîmpina

Scanned with OKEN Scanner

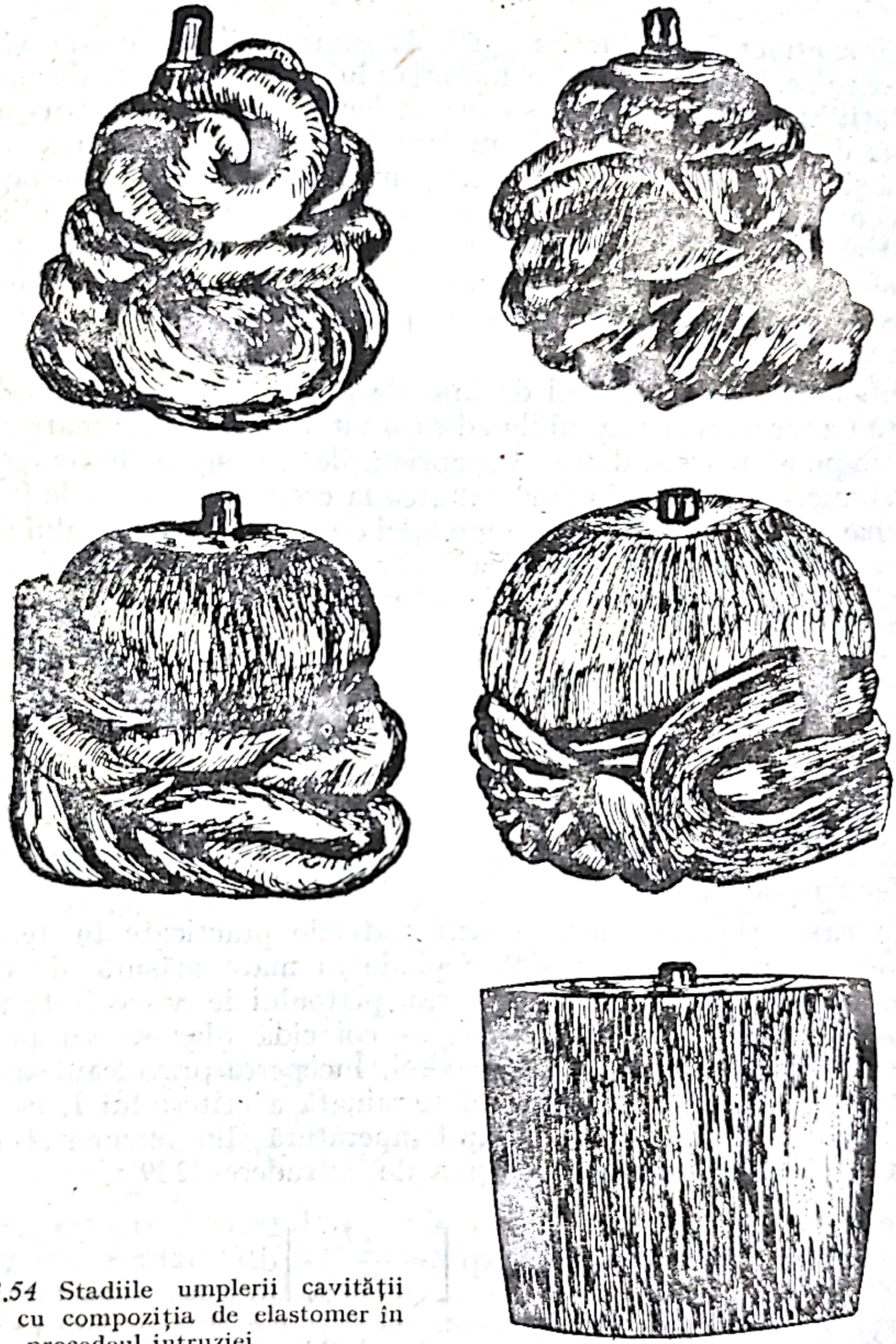


Fig. 14.54 Stadiile umplerii cavității matriței cu compoziția de elastomer în procedeul intruziei.

practic presiune și se pliază umplînd volumul locașului. După atingerea unei densități aparente de 0,7—0,85 (valoarea exactă depinde de viscozitatea compoziției și de alți factori), începe a doua etapă în care supra-

Scanned with OKEN Scanner

fața de contract între diferite părți ale șnurului intrus crește odată cu creșterea densității aparente a materialului aflat în locaș. Cu creșterea densității aparente crește presiunea în locaș, materialul intrus nu mai dispune de spațiu de pliere și umplerea locașului are loc prin curgerea radială și axială a compoziției de elastomer, în această a treia etapă pînă cînd contactul cu pereții locașului matriței începe să devină limitativ și se intră în etapa a patra. Presiunea realizată de melcul mașinii nu mai este suficientă și realizarea utlimei etape (umplerea completă a locașului la presiunea prevăzută) se realizează prin deplasarea axială, cu acțiune de plunger.

Intensificarea procesului de injecție presupune utilizarea celei mai ridicate temperaturi acceptabile adică o viteză de injecție mare cu reducerea timpului aferent, datorită proprietăților reologice ale compozițiilor de elastomeri care își reduc viscozitatea la creșterea vitezei de forfecare. Se cunoaște [237] că curgerea compoziției de cauciuc prin canalul matriței este controlată de legea reologică a cărei formă, în domeniul vitezelor de forfecare practicate la injecție este [238]:

$$\tau = m(T) \cdot \dot{\gamma}^n = m_0 \exp\left(\frac{B}{T}\right) \cdot \dot{\gamma}^n \qquad (14.310)$$

unde m_0 și B sînt constante, în care se remarcă influența importantă a temperaturii. În timpul injecției, temperatura compoziției crește atît ca urmare a disipării energiei în procesul intens de forfecare cît și prin transfer cu pereții matriței.

În cazul elastomerilor, la temperaturile practicate în tehnologia injecției, comportarea reologică depinde în mare măsură de evoluția procesului de vulcanizare: epuizarea platoului de viscozitate minimă (începerea prevulcanizării) trebuie să coincidă (dar să nu preceadă) umplerea completă a locașului matriței. Începerea prevulcanizării poate fi caracterizată printr-o valoare determinată a criteriului I, care ia în considerare efectul însumat timp-temperatură din momentul intrării compoziției de elastomer în mașina de extrudere [239]:

$$I = \int_0^{t_p} \exp\left[-\frac{E}{RT(t)}\right] \mathrm{d}t \qquad (14.311)$$

unde E este energia de activare a vulcanizării; $t_p = t_0 \exp(E/RT)$ este timpul de prevulcanizare; t_0 — constantă; R — constanta universală a gazelor; $T(t)$ — funcția de timp a temperaturii pe parcursul procesului.

Scanned with OKEN Scanner

Temperatura cu care iese compoziția din canalul melcului (T_i) poate fi determinată cu o relație empirică, simplă [240, 241]:

$$T_i = T_c + aN + bp \tag{14.312}$$

unde T_c este temperatura cilindrului, °C; N — turația melcului, min^{-1}; p — presiunea, MPa; a și b — constante (pentru trei compoziții pe bază de elastomeri diferiți, valorile acestor constante se dau în tabelul 14.10).

Tabelul 14.10

Valorile constantelor a și b din ecuația (14.312) pentru compoziții avînd la bază diferiți elastomeri

Elastomerul de bază al compozițiilor	Valori medii ale constantelor	
	a, rot · min^{-1}	b, MPa
Cauciuc natural	0,1	0,7
Cauciuc butadienacrilonitrilic (40% acrilonitril)	0,30	1,0
Cauciuc butadienacrilonitrilic (18% acrilonitril)	0,23	1,0
Cauciuc cloroprenic	0,23	1,0

Un calcul mai exact se poate face [238], dacă se cunoaște ecuația reologică exponențială (14.310) din diferența relativă de temperatură

$$\theta_s = \frac{T_i - T_c}{T_c} \tag{14.313}$$

și expresia aceleiași diferențe dedusă analitic:

$$\theta_s = A_m \frac{m_0 v^{n+1} h^{1-n}}{12\lambda T_c} \cdot \exp\left(\frac{B}{T_s(\theta_s + 1)}\right) \tag{14.314}$$

unde A_m este echivalentul mecanic al căldurii; v — viteza periferică a nervurii melcului; h — adîncimea canalului melcului; λ — conductivitatea termică a compoziției.

La curgerea compoziției de elastomer prin duză și canalul matriței are loc disiparea unei cantități importante de energie mecanică sub formă de căldură, respectiv încălzirea puternică a compoziției, pînă la temperatura de vulcanizare [242—247]. Evaluarea presiunii la intrarea în canal, a debitului compoziției pentru asigurarea încălzirii arată că presiunile necesare sînt pînă la 250 MPa, condiții în care produsele in-

Scanned with OKEN Scanner

jectate masive se realizează cu cicluri comparabile cu ciclurile practicate pentru produsele injectate cu pereți subțiri (2—6 minute) însă pentru aceasta trebuie să se atingă temperaturi de 170—200°C.

Cunoscînd caracteristicile reologice ale compoziției (m și n) se poate calcula încălzirea ei prin disiparea energiei mecanice la curgerea prin canalul matriței (θ_k) [244, 248], plecînd de la relația [243]:

$$\theta_k = \frac{1}{b} \ln (1 + bN_T l_k) \tag{14.315}$$

unde

$$b = E/RT_0^2 \tag{14.316}$$

$$N_T = \frac{2}{\rho C_p} \left(\frac{3n+1}{n} \right)^n \cdot \left(\frac{\bar{v}_k}{R_k} \right)^n \cdot \frac{m}{R_k} \tag{14.317}$$

l_k — lungimea canalului; R — constanta universală a gazelor; T_0 — temperatura compoziției la intrarea în canalul matriței; ρ — densitatea compoziției; R_k — raza canalului; C_p — capacitatea calorică a compoziției $\bar{v}_k$ — viteza medie de curgere a compoziției prin canal. Din ecuația (14.315) se poate deduce ușor expresia pentru N_T care introdusă în ecuația (14.317) permite calcularea vitezei medii a compoziției în canal:

$$\bar{v}_k = \left[\frac{[\exp(\theta_k b) - 1}{b l_k} \cdot \frac{\rho C_p}{2} \cdot \frac{R_k}{m} \right]^{\frac{1}{n}} \cdot \left(\frac{n}{3n+1} \right) \tag{14.318}$$

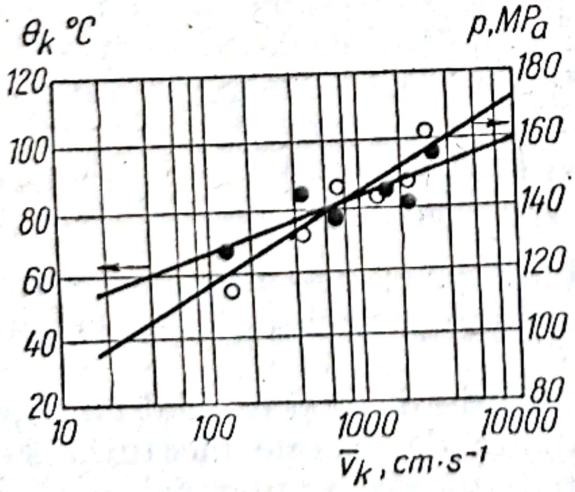


Fig. 14.55 Dependența presiunii de injecție (p) și a creșterii relative a temperaturi în canal (θ_k) de viteza medie de curgere a unei compoziții de elastomer în canalul unei matrițe (R_k = = 0,05 cm; l_k = 3,0 cm; T_0 = 100 °C); linii — din calcul; puncte — date experimentale.

În fig. 14.55 se ilustrează [243] dependența creșterii temperaturii în canal și a presiunii necesară la intrarea în canal de viteza medie a curgerii unei compoziții de elastomer în canalul unei matrițe de injecție.

Scanned with OKEN Scanner

Aproximația în care s-a făcut determinarea creșterii temperaturii la curgerea prin canalul matriței prin disiparea energiei mecanice se bazează pe ipoteza uniformizării efective a temperaturii în secțiunea canalului și, de aceea, nu poate da seama de distribuția temperaturii în planul perpendicular pe direcția de curgere. Datorită caracterului pseudoplastic al compozițiilor de elastomeri ($n = 0{,}2 \ldots 0{,}5$) încălzirea disipativă se realizează preponderent în proximitatea peretelui canalului. Pentru a aprecia acest aspect, în fig. 14.56 se reprezintă disiparea izotermă în funcție de coordonata transversală de curgere exprimată adimensional r/R_k (unde r este raza de curgere în canal), luînd ca parametru exponentul n. Curgerea izotermă este, la rîndul său, un model care nu redă suficient de exact realitatea.

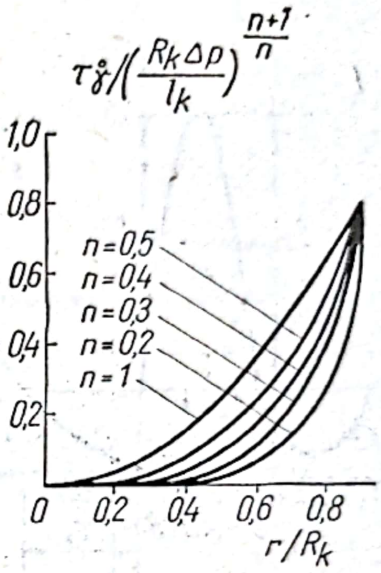


Fig. 14.56 Variația disipării energiei mecanice sub formă de căldură în funcție de coordonata transversală exprimată adimensional.

Evaluarea exactă a aspectelor termice ținînd seama de faptul că la încălzirea disipativă are loc, concomitent cu curgerea, și schimb de căldură cu peretele canalului este o problemă complexă ce reclamă luarea concomitent în considerarea a ecuațiilor de curgere, energie, comportare reologică și rezolvarea numerică a fost abordată într-o serie de lucrări [242, 249—253] și o analiză critică a lor a fost făcută de B a s o v și colab. [236]

Tehnologia injecției elastomerilor, în ciuda problemelor dificile pe care le ridică, se extinde continuu ca utilizare și, concomitent, se urmărește perfecționarea ei pe trei direcții principale: prin perfecționări ale recepturilor compozițiilor, prin optimizarea parametrilor tehnologici și prin dezvoltarea de noi variante tehnologice. Dintre variantele tehnologice (intruzie, injecție vibratorie, injecția compozițiilor pulverulente, injecție în fază lichidă cu reacție chimică) ne vom opri asupra injecției vibratorii care este fundamentată tocmai pe exploatarea comportării reologice a compozițiilor de elastomeri. Vibrarea dirijată permite îmbunătățirea performanțelor diferitelor procedee de formare (calandrare, extrudere, injecție) bazîndu-se pe două efecte specifice, caracteristice pentru fluidele nenewtoniene, anume: nelinearitatea reologică și accelerarea proceselor de relaxare prin suprapunerea acțiunii vibratorii.

Atunci cînd asupra unui flux supus la forfecare staționară se aplică o vibrație de frecvență mică și amplitudine mare, sistemul se comportă ca un fluid neelastic cu viscozitate neliniară. Relația între funcția de

Scanned with OKEN Scanner

variație a efortului de forfecare $\tau(t)$ și funcția vitezei de forfecare $\dot{\gamma}(t)$ se realizează cantitativ prin curba neliniară a curgerii staționare astfel că (așa cum se arată în fig 14.57), ciclului simetric al variației efortului îi corespunde un ciclu asimetric, puternic deformat spre valorile mari, al vitezei de forfecare, ceea ce conduce la creșterea vitezei medii integrale a fluxului compoziției de elastomer [254].

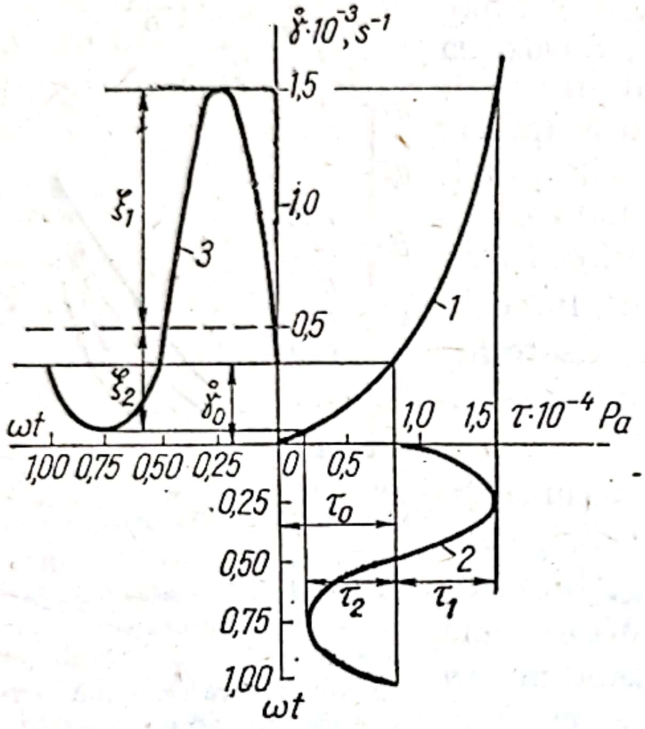


Fig. 14.57 Deformarea neliniară a formei vibrației în medii neelastice cu viscozitate neliniară:

1 — curba de curgere; *2* — graficul funcției $\tau = \tau_0 + \tau_a \sin \omega t$; *3* — graficul funcției $\dot{\gamma}(t)$ corespunzătoare curbei *2*.

Acest efect de accelerare a curgerii depinde cantitativ de gradul de neliniaritate al curbei de curgere, adică de exponentul din ecuația de curgere de forma $\dot{\gamma} = a \cdot \tau^n$. La o distribuire uniformă a amplitudinii deformării în materialul în curgere, și la concordanța direcției de curgere staționară și de deformare periodică, efectul relativ de creștere a vitezei medii integrale de curgere se calculează cu relația:

$$S = \frac{\int_0^{2\pi/\omega} \dot{\gamma}(t)\, dt}{\dot{\gamma}_0} = \int_0^{2\pi/\omega} \left(1 + \frac{\tau_a}{\tau_0} \sin \omega t\right)^n dt \qquad (14.319)$$

unde $\dot{\gamma}_0$ este viteza de forfecare în curgerea staționară; ω — frecvența vibrației; τ_0 — componenta constantă a efortului de forfecare aplicat prin vibrație; τ_a — amplitudinea componentei variabile a efortului de forfecare aplicat prin vibrație. Pentru cîteva valori întregi ale exponentului n, din ecuația (14. 319) se pot găsi ușor valorile lui S (pentru $n = 1,2$, respectiv 3, vom avea $S = 1,\ 1 + \frac{\tau_a}{2\tau_0}$ respectiv $1 + \frac{3\tau_a}{2\tau_0}$) din care se vede că efectul se amplifică odată cu creșterea valorii exponentului n și a raportului τ_a/τ_0, iar în cazul cînd raportul este mult supraunitar, efectul de amplificare a curgerii poate fi de ordinul zecilor și chiar sutelor [255—257].

Scanned with OKEN Scanner

Dacă pe parcursul relaxării mecanice a unui sistem polimer se aplică o acțiune de vibrație (de exemplu în punctul *V*, așa cum se ilustrează în fig. 14.58), procesul de relaxare se accelerează brusc datorită regrupării legăturilor structurale [258]. Vibrorelaxarea se manifestă

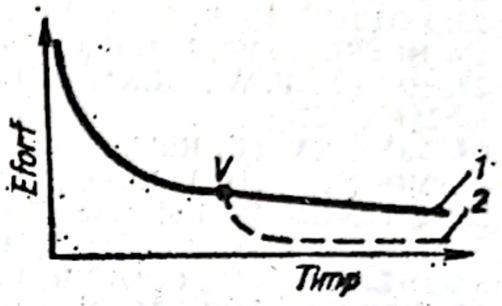


Fig. 14.58 Redarea schematică a proceselor de relaxare a eforturilor (curba *1*) și a vibrorelaxării (curba *2*) pentru compoziții șarjate de elastomeri.

deosebit de intens în cazul compozițiilor de elastomeri șarjate în care vibrația determină desfacerea — refacerea legăturilor polimer-șarjă. Prin accelerarea proceselor de relaxare se intensifică formarea, se reduc tensiunile interne, scade anizotropia proprietăților și contracția în produsul rezultat.

BIBLIOGRAFIE

1. GOUGH, J., Proc. Lit. and Phil. Soc. Manchester 2, red. Series 1, 288 (1805).
2. JOULE, J., Phil. Trans. Roy, Soc. A 149, 91 (7859).
3. GOODYEAR, C. Gumm Elastic, New Haven, (1855).
4. THOMSON, W., Quart. J. Math. 1, 57 (1857).
5. FARADAY, M., Quart. J. Sci. and Arts 21, 19 (1826)
6. HANCOCK, T., *Personal Narrative of the Origin and Progress of the Caoutchouc ov India Rubber Manufacture în England*, London, (1857)
7. KOHLRAUSCH, F. Pagg. Ann. 158, 337 (1875); 76, 815 (1878).
8. MAXWELL, J.C. Phil. Mag. 35, 129, 185 (1868).
9. BOLTZMANN, L. Wien Sitzungsber., 70, 275 (1875); 76, 815 (1878).
10. FASSENDEN, R. A., J. Franklin Inst., 142, 187 (1896).
11. SCHINDROWITZ, P., J. Soc. Chem. Ind., 28, 6 (1909).
12. LUNN, R. W. India Rubber J., 467 (1924).
13. PICKLES, S. S., Trans. Inst. Rubber Ind., 1, 96 (1925).
14. SEBRELL, L. B., PARC, C. B. and MARTIN, S., M., Ind. Eng. Chem. 17, 1173 (1925).
15. PUMMERER, R., KOCH, A., Ann., 438, 300 (1924).
16. PUMMERER, R., KOCH A., *The Chemistry of Rubber*, în Handbuch der Kautschutwissenschaft, ed. Memmler, K., (1930).
17. KATZ, J. R., Naturwiss., 13, 410 (1925).
18. KATZ, J. R., BING, K., Zeit Angew. Chem., 38, 439 (1925).
19. STAUDINGER, H., Ber. 53, 1073 (1920).

Scanned with OKEN Scanner

20. WHITBY, G. S., Rubb. Chem. Technolog., 40 (3), XVI (1967).
21. STAUDINGER, H., ASANO, M., BONDY, H. F. and SIGNER, R., Ber, 61, 2575, (1928).
22. STAUDINGER, H., Koll. Zeit., 54, 129 (1931).
23. STAUDINGER, H., BONDY, Mm. Ann., 488, 153 (1931).
24. BRY, P., HAUSER, E. A., Rubber. Age (N.Y.), 23, 687 (1928).
25. COTTON, F. H., Trans. Inst. Rubber Ind., 6, 487 (1931).
26. BUSSE, F. W., Ind. Eng. Chem., 24, 140 (1932).
27. BUSSE, F. W., CUNNINGHAM, E. N., Proc. Intern. Rubber Conf., (London), 288 (1937).
28. MOONEY, M., Rubb. Chem. Technolog. 35 (3), XXVII (1962).
29. MOONEY, M., J. Rhed., 2, 210 (1931).
30. MOONEY, M., Ind. Eng. Chem. Anal., Ed. 6, 147 (1934).
31. MOONEY, M., Physics, 7, 413 (1936).
32. DILLON, J. H., COOPER, L. V., Rubber Age, (N.Y.), 41, 306 (1937).
33. FIKENTSCHER, H., MARKM H., Kautschuk, 6, 2 (1930).
34. MEYER, K. H., SUSICH, G., VALKO, E., Koll. Zeit., 59, 208 (1932).
35. GUTH, E., MARK, H., Monatsh., 65, 93 (1934)
36. MEYER, K. H., FERRIM, C., Helv. Chim. Acta, 18, 570 (1935)
37. KUHN, W., Koll. Zeit., 76, 258 (1936).
38. EYRING, H., J. Chem. Phys., 4, 283 (1936)
39. KAUZMANN, W., EYRING, H., J. Amer. Chem. Soc., 62, 3113 (1940).
40. WHITE, J. L., R., Rubb. Chem. Tehnolog, 42 (1). (1969).
41. SAUNDER, D. W., TRELOAR, L.R.G., Trans. Inst. Rubb. Ind., 24, 92 (1948).
42. TRELOAR, L.R.G., Trans. Inst. Rubb. Ind., 25, 167 (1949).
43. ANDREWS, R.D., HOFMAN-BANG, N., TOBOLSKY, A.V., J. Poly. Sci,, 3, 669 (1948).
44. ANDREWS, R.D., TOBOLSKY, A.V., J. Polym. Sci, 7, 221 (1952).
45. TOBOLSKY, A.V., J. Amer. Chem. Soc., 74, 3768 (1952).
46. SMALLWOOD, H.M., J. Appl. Phys., 15, 758 (1944).
47. REHNER, J., J. Appl. Phys., 14, 638 (1943).
48. GUTH, E., J. Appl. Phys., 16, 20 (1945).
49. ALFREY, T., MARK., H., J. Phys. Chem., 46, 112 (1942)
50. FLORY, P. J., J. Chem. Phys., 15, 397 (1947) și 17, 223 (1949).
51. WILLIAMS, M. L., LANDEL, R. F., FERRY, J. D., J. amer. chem.,Soc., 77, 3701 (1955).
52. BUECHE, F., J. Chem. Phys., 22, 603 (1954).
53. FERRY, J.D., WILLIAMS, M.L., STERN, D.M., J. Phys. Chem., 58, 987 (1954).
54. MOONEY, M. J. Appl. Pjys., 11, 582 (1940).
55. RIVLIN, R.S., Phil. Trans. Roy. Soc., A 241, 397 (1948).
56. WHITE, J.D., TOKITA, N., J. Appl. Polym. Sci. 9, 1929 (1965).
57. TOKITA, N., WHITE, J.L., J. Appl. Polym. Sci, 10, 1011 (1966).
58. WHITE, J.L., TOKITA, N., J. Appl. Polym. Sci, 11, 321 (1967).
59. WHITE, J. L., TOKITA, N., J. Phys. Soc. Japan, 22, 719 (1967)
60. MOONEY, M., WOLSTENHOLME, W. E., J. Appl. Phys., 25, 1098 (1954)
61. BUSSE, W. F., J. Polym. Sci, A 5, 1261 (1967)
62. BERNSTEIN, B., KLARSLEY, E. A., ZAPAS, L. J., Trans. Soc. Rheol., 7, 391 (1963).
63. Idem, J. Res., Nat. Bur. Std., 68, B, 103 (1964).
64. ZAPAS, L. J., KRAFT, T., J. Res. Nat. Bur. Std., 69 A, 541 (1965)
65. LODGE, A. S., Proc. Snd. Intern. Rheol. Cong., 229 (1954) și Trans. Faraday Soc., 52, 120 (1956).

Scanned with OKEN Scanner

66. LEADERMAN, H., *Elastic and Creep Properties of Filamentous Materials and Other High Polymers*, Textile Foundation, Washington (1943).
67. FERRY, J. D., *Viscoelastic Properties of Polymers*, Wiley, (N.Y.), (1961).
68. BESTUL, A. B., BELCHER, H. V., J. Appl. Phys., 24, 696 (1953).
69. WOLSTENHOLME, W. E., Rubb. Chem. Technol., 38, 769 (1965).
70. PHILIPPOFF, W., GASKINS, F. H., J. Polym. Sci., 21, 205 (1956).
71. BIRD., R. B., STEWART, W. E., LIGTFOOT, E.N., *Transport Phenomena*, Wiley, (N.Y.), (1960).
72. TOBOLSKI, A.V., J. Polym. Sci., 9, 169 (1965)
73. TOBOLSKI, A.V., AKLONIS, J. J., AKOVALI, G., J. Chem. Phys., 42, 723 (1965).
74. NINOMIYA K., FUJITA, H., J. Colloid. Sci, 12, 204 (1957), J. Poly. Sci., 24, 233 (1957); J. Pgys. Chem. 61, 814 (1957).
75. WHITE, J. L., J. Appl. Polym. Sci, 8, 1129, 2339 (1964).
76. G. YASUDA, G., Nippon Gomu Kyokaishi, 39, 194 (1966)
77. TOBOLSKY, A. V., *Properties and Structure of Polymers*, Wiley (N.Y) (1960)
78. NINOMIYA, K., J. Colloid Sci., 14, 49 (1959) și 17, 759 (1962)
79. NINOMIYA, K., YASUDA, G., Nippon Gomu Kyokaichi, 39, 1066 (1966) și Rubb. Chem. Technol, 40, 493 (1967).
80. LEADERMAN, H., SMITH, R.G., WILLIAMS, L.C. m J. Poly. Sci., 36, 233, (1959).
81. KRAUS, G., GRUVER J.T., J. Polym. Sci., A3, 105 (1065).
82. KRIEGER, L., ELROD, H., J. Appl. Phys., 23, 147 (1952).
83. FOX, T. G., FLORY, P. J., J. Amer. Chem. Soc., 70, 2384 (1948) și J. Phys. Chem. 55, 221 (1951).
84. FLORY P. J., J. Amer. Chem. Soc., 62, 1057-(1940).
85. FOX, T. G., LOSHAEK, S., J. Appl. Phys., 26, 1082 (1055).
86. BUSSE, W. F., LONGWORTH, R., J. Poly. Sci., 58, 49 (1962)
87. PORTER R. S., JOHNSON, J. F., J. Appl. Poly. Sci., 3, 194 (1960)
88. COLLINS, E. A., BAUER, W., Trans. Soc. Rheol., 9 (2), 1 (1965).
89. PORTER, R. S., JOHNSON, J. F., Trans. Soc. Rheol., (1961).
90. NAKAJINA, N., WONG, P., Trans. Soc. Rheol., 9 (1), 3 (1965)
91. WEISSERT, F., JOHNSON, B. L., Rubb. Chem. Technol., 40, 590 (1967)
92. SPENCER, R. S., DILLON, R. E., J. Coll. Sci, 4, 241 (1949)
93. BALEY, E. B., Trans., Soc. Rheol., 5, 355 (1961)
94. DECKER, G. E., ROTH., F. L., India Rubb. World, 128, 339 (1953)
95. BAHARY, W., SAPPER, D. L., LANE, J., Rubb. Chem. Technol. 40, 1529 (1967)
96. BOYER, R. F., Rubb. Chem. Technol., 36, 1303 (1963)
97. GRUVER, J. T., KRAUS, G., J. Poly. Sci. A 2, 797 (1964)
98. KRAUS, G., GRUVER, J. T., J. Appl. Poly Sci, 9, 739 (1965)
99. KRAUS, G., ROLLMANN, K. W., J. Appl. Poly. Sci., 8, 2585 (1964)
100. ANGELO, R. J., IKEDA, R. M., WALLACH, M. L., Polymer, 6, 141 (1965)
101. RAILSBACK, H. E., BIARD, C.C., HAWS, J. R., WHEAT, R. C., Rubb. Age ianuarie (1964)
102. KRAUS, G., CHILDERS, C. W., GRUVER, J. T., J. Appl. Sci, 11, 1581 (1967)
103. KRAUS, G., GRUVER, J. T., J. Appl. Poly., Sci., 11, 2121 (1967)
104. CHILDERS, C. W., KRAUS, G. Rubb. Chem. Technol, 40, 1183 (1967)
105. BALDURIN, F. P., VER STRATE, G., Rubb. Chem. Technol., 45, 3709 (1972)
106. MULLINS, L., WBORLOW, R., Trans. Inst. Rubb. Ind., 27, 55 (1951)
107. GUTH, E., SIMBA, R., Kolloid. Zeit., 74, 266 (1936)
108. EINSTEIN, A., Ann. Phys., 19, 289 (1906) și 34, 591 (1911)
0) . KRAUS, G., Reinforcement of Elastomers, Reinhold. (N.Y.), (1965)
110. SNYDER, J. W., LEONARD, M. H., *Carbon Block*, in *Intro ductien to Rubbe Technology*, Ed. Morton. M., Reinh. (N.Y.) 1959

Scanned with OKEN Scanner

111. STUDEBAKER, M., Proc. Intern. Rubb. Conf., London, 623 (1954)
112. ZAKHARENKO, N. V., TOLSTUKHINA, F. S., BARTENEV, G. M., Rubb. Chem. Technol., 35, 326 (1962)
113. McCOBE, C. C., Trans. Soc. Rheal., 5, 329 (1961)
114. HOPPER, J., Rubb. Chem. Technol., 40, 463 (1967)
115. TSCHOEGL. N. W., J. Poly. Sci, A 1, 9, 1959 (1971)
116. RIVLIN, R. S., *Large Elastic Deformations*, in *Rheology*, vol. I, (Ed. Firich), 351 (1956)
117. MOONEY, M., J. Appl. Phys., 11, 582 (1940)
118. TRELOAR, L.R.G., *The Physics of Rubber Elasticity*, Ed. III, 221, 223, 235 (1975)
119. OGDEN. R.W., Proc. R. Soc., A 326, 565 (1972)
120. ISHARA, A., HASHITSUME, N., TATIBANA, M., J. Chem. Phys., 19, 1508, (1951)
121. THOMAS, A.G., Trans. Faraday, Soc., 51, 569 (1955)
122. WANG, M. C., GUTH, E., J. Chem. Phys., 20, 1144 (1952)
123. KRIGBAUM, W. R., KONEKO, M., J. Chem. Phys., 36, 99 (1962)
124. CIFERRI, A., FLORY, P. J., J. Appl. Phys., 30, 1498 (1959)
125. ROE, R. J., KRIGBAUM, W. R., J. Polym. Sci. 61, 167 (1962)
126. GENT, A. N., VICKROY, V. V., J. Polym. Sci., A 2, 5, 47 (1967)
127. MOORE, C. G., WATSON, W. F., J. Polym. Sci, 19, 237 (1956)
128. PRAGER, S., FRISCH, H. L., J. Chem. Phys., 46, 1475 (1967)
129. KRAUS, G., MOCZVGEMBA, G. A., J. Polym. Sci., A 2, 277 (1964)
130. PRICE, C., ş.a., Polymer 11, 486 (1970)
131. KRIGBAUM, W. R., ROE, R. J., Rubb. Chem. Technol., 38, 1039 (1965)
132. DILLARZIO, E. A., J. Chem. Phys., 36, 1563 (1962)
133. SCHWARTZ, J., Kolloidzschr. u.Z. Polymere, 251, 215 (1973)
134. GEE, G., Trans. Faraday Soc., 42, 585 şi 42 B, 33 (1946)
135. GUMBERLL, S.M., MULLINS, L., RIVLIN, R. S., Trans. Faraday, Soc., 49, 1495 (1953)
136. ALLEN, G., BIANCHI, U., PRICE, C., Trans. Faraday, Soc., 59, 2493 (1963)
137. MULLINS., L., J. Appl. Polym. Sci, 2, 1 (1959 a).
138. KUHN, W., GRIIN, F., Kolloidzschr. 101, 248 (1942)
139. JAMES, H. M., GUTH, E., J., Chem. Phys. 11, 455 (1943)
140. FLORY, P. J., *Principles of Polymers Chemistry*, Carnell, Ithaca, (N.Y.) (1953)
141. RIBLIN, R. S., SAUNDERS, D. W., Phil. Trans. R. Soc., A 243, 251 (1951)
142. GENT, A. N., THOMAS A. G., J. Polym. Sci, 28, 625 (1958)
143. HART-AMITH, L. J., J. Appl. Maths. Phys., 17, 608 (1966)
144. ALEXANDER, H., Int. J. Engng. Sci., 6, 549 (1968)
145. VALANIS, K. C., LANDEL, R. F., J. Appl. Phys., 38, 2997 (1967)
146. OBATA, Y., KAWABATA, S., KAWAI, J., J. Polym. Sci, A 2, 8, 903 (1970)
147. JONES, D. F., TRELOAR, L.R.G., J. Phys. D. (Appl. Phys.), 8, 1285 (1975)
148. VOLINTIRU. T., IVAN, GH., *Bazele tehnologice ale prelucrării elastomerilor*, Ed. Tehnică, p 330 (1964)
149. TOKITA, N. SCOTT, R. Rubb. Chem. Tech., 42, 944 (1969)
150. KONTOS, E. G., Rubb, Chem. Tech., 5, 43 (1970) p. 1082
151. REYNOLDS, O., Phil. Trans. Roy. Soc., 174, 935 (1883)
152. NUSSELT, W., Ver. dent. Ing. 53, 1750 (1909) şi Ef. AMM 10
153. WEISSENBERG, K., Nature, 159, 310 (1947)
154. HERZOG, R. O., WEISSENBERG, L., Kolloid. Zeit., 46, 277 (1928)
155. REINER, M., Physics Today 62, January (1964)
156. TRUESDELL, C., Phys. Fluids, 7, 1134 (1964)
157. SLATTERY, J. C., AICh EJ., 11, 831 (1965)
158. METZNER, A. B., WHITE, J. L., DENN, M. M., AIChEJ., 12, 863 (1966)

Scanned with OKEN Scanner

159. METZMER, A. B., WHITE, J. L., DENN, M. M. Chem. Eng. Prog. 62(12), 81(1966)
160. HAMMER, R. S., RAILSBACK, H. E., Proc. Ind. Rubb. Conf. Washungtn (1959)
161. TOKITA, N., WHITE, J. L., J. Appl. Poly. Sci, 10, 1011 (1966)
162. WHITE, J. L., TOKITA, N. J., Appl. Poly. Sci., *9*, 1929 (1965)
163. WHITE, J. L., TOKITA, N., J. Appl. Poly. Sci, 12, nr. 7, p. 589 (1968)
164. WHITE, J. L., Rubb. Chem. Technol. *42*, p. 257 (1969), nr. 1
165. PEARSON, J. R. A., J. Fluid. Mech, 7, 481 (1960)
166. GASKELL, R. E., J. Appl. Mech., 17, 334 (1950)
167. MACKELVEY, J. M., Polymer Processing, Wiley, N. Y. (1962)
168. BERGEN, J. T., BERNHARD, E. C., *Processing of Thermoplastic Material* Reinhold, N.Y. (1959)
169. PLASLEY, P. R., J. Appl. Mech., 24, 602 (1954)
170. LANGLOIS, W. E., Trans, Soc. Rheol., 7 (1963)
171. STREETER, V. L., *Handbook of Fluid Dynamics*, Mc Graw-Hill, N.Y., 27 (1961)
172. TANNER, R. I., Aust. J. Appl. Sci., 14 (1963)
173. PEARSON, J.R.A., *Mechanical Principles of Polymer Melt Processing*, 2 nd Ed. (1975)
174. EHRMAN, G., VLACHOPOULOS, J., Rheol. Acta, 14, 761 (1975)
175. BERGEN, J. T., SCOTT, G. W., J. Appl. Mech, 18, 101 (1954)
176. TUDOSE, Z. R., *Procese și utilaje în industria de prelucrare a compușilor macromoleculari*, Ed. Tehnică (1976)
177. TADMOR, Z., GOGOS, G.C., *Principles of Polymer Processing*, Wiley, N.Y., 368. (1979)
178. FUNT, J. M., Mixing of Rubber, RAPRA of Shawbury (1977)
179. TORNER, R. V., *Osmovnîie protesî pererabotki polimerov*, Moskva, Izd. Himiia (1972)
180. BOLEN, W. R., COLWELL, R. E., SPE, 98,4 (1958)
181. BOURNE, J. R., New Scientist, *33* (1967), p.
182. CUMMING, A.P.C., Rubb, J., nr. 11, *149* (1967) p. 65
183. EPSTEIN, W. G., SACHARKIN, O. A., u GOLKIN, W. B., Plaste u. Kautschuk, 15 (1968) nr. 9, p. 669
184. KOCH, H., Rubb., Age, *105*, nr. 5 (1973) p. 53
185. VAN BUSKIRK, P. R., TURETZKY, S. B., și GUNBERG, P. F., Rubb. Chem. Technol. *48*, nr. 4 (1975) p. 577
186. VOLINTIRU T., BUGARU E., IVAN G. Materiale plastice *11*, 8, (1974), p. 420
187. VOLINTIRU T., BUGARU E., IVAN G., Plaste u. Kautschuk *27*, 12 (1980) p. 684
188. VOLINTIRU T., BUGARU E., IVAN G., Materiale plastice *13*, 3(1976), p. 170
189. IVAN G., *Studiul unor compoziții șarjate de elastomeri* Teza de doctorat (1977)
190. SLONIMSKI, G. L., REZȚOVA, E. V., J. fiz. himii, *33* (1959)
191. SMITH, W. A., WILLIS, J. U., Rubb. Chem. Technol, *34* (1959)
192. BRENNAN, J. J., JERMIN, T. E., BONSTRA, B. B., J. Appl. Poly. Sci., *8* (1964), p. 2687
193. KRAUS, G., ROLLMAN, K. W., J. Appl. Poly. Sci. *8* (1964)
194. KUZMINSKI, A. S., LINBCEANSKAIA, L. I., RAKOVSKI, K., S., IURȚEVA, E. S., Kauciuc i rezina, *9* (1967) p. 4
195. KUZMINSKI, A. S., LINBCEANSKAIA L. I., ANGERT, L. G., MIHAILOVA, G.N. Plaste u. Kautschuk *14* (1967), nr. 12, p. 899
196. IVAN, G., BUGARU E., Rev. gen. caout. plast. *52* (1975) p. 899
197. GOODRICH, J. E., PORTER, R. S., Polymer Eng., Sci., *7* (1967), nr. 1, p. 1
198. GLASSTONE, S., LAINDLER, K. J., EYRING, H., *Theory of Rate Processes*, Mc Graw Hill, New York, (1941)
199. MOHR, W. D., BERNHARD, E. C. (editori), *Processing of Thermoplastic Materials*, Van Norstrand Reinhold, cap. 3, New York 1959.
200. GUBER, F. B. Kauciuk i rezina *25*, nr. 9 (1966), p. 30.

Scanned with OKEN Scanner

201. STAROV, I. M., SUSCHENKO, A. A., GELFREIKH, S. V., Kauciuk i rezina 20, nr. 6 (1961), p. 17.
202. STUPACENKO, O. G., PUHOV, A. P., BEBRIS, K. D. Kauciuk i rezina 30, nr. 7 (1971), p. 17.
203. STUPACENKO, O. G., PUHOV, A. P. Kauciuk i rezina *31*, nr. 11 (1972), p. 18
204. NAKAJIMA, N. Rubber Chem. Technol. *54*, nr. 2 (1981)
205. FUNT, J. M. Plastics and Rubber. Processing 2, nr. 4 (1977), p. 127.
206. MEISSNER, K., REHER, E. C., Plaste Kaut. *26*, nr. 5 (1979) p. 272.
207. McKELVEY, J. M. „Polymer Processing", Wiley, New York 1962.
208. SCHIEDRUM, H. O., DOMININGHAUS, H. Plastics *26*, (1961), p. 81
209. BOUSSINESQ, M. J., Math. Pures Appl. *13*, (1868), p. 377.
210. ROWELL, R. S., FINLAYSON, D. Engineering *114*, (1922), p. 606.
211. FISHER, E. G. *Extrusion of Plastics*, 2nd Edition, Interscience, Londra 1964.
212. KRUGER, H. Kunststoffe *53*, nr. 10 (1963), p. 711.
213. RENERT, M. *Calculul și construcția utilajului chimic*, vol. II, ediția a 2-a, Editura Didactică și Pedagogică, București 1971.
214. RENERT, M., PETRESCU-PRODAN, P., BOTEA, N. Materiale plastice *8*, (1971), p. 3.
215. MIDDLEMAN, S. *The Flow of High Polymers*, Interscience, New York 1963.
216. TADMOR, Z., KLEIN, I. *Engineering Principle of Plasticating Extrusion*, Van Nrstrand Reinhold, New York 1970, p. 397.
217. RODGER, E. R., BARKER, R. J., HANNA, G. L., Rubber Chem. Technol. *50*, (1977), p. 442.
218. LEBLANC, J. L. Rubber Chem. Technol. *54*, (1981), p. 905.
219. COTTEN, G. R. Plastics and Rubber. Processing *4*, nr. 3 (1979), p. 89.
220. COTTEN, G. R. Rubber Chem. Technol. *52* (1979), p. 199.
221. SMITH, P. P. A. Rheol. Acta *8*, (1969), p. 278.
222. COLLINS, E. A., OETZEL, J. T. Rubber Age 102 (1970), p. 64; *103*, (1971) p. 47.
223. PATEL, A. C., WEAVER, E. J. Elastomerics *111*, nr. 1 (1979), p. 17.
224. DANNENBERG, E. M., STOKES, C. A. Ind. Engng. Chem. *41*, (1949), p. 812.
225. MEDALIA, A. I., J. Colloid Interface Sci. *32*, (1970), p. 115.
226. TURETZKY, S. B., VAN BUSKIRK, P. R., GUNBERG, P. F. Rubber Chem. Technol. *49*, (1976), p. 1.
227. DIZON, E. S. Rubber Chem. Technol. *49* (1976), p. 12.
228. BOONSTRA, B. B., MEDALIA, A. I. Rubber Chem. Technol. *36*, (1963), p. 115
229. OGORKIEWICZ, R. M. (editor) *Thermoplastics, effects of Processing*" Iliffe Books, Londra 1969.
230. WHITE, J. L., DEE, H. B. Polymer Eng. Sci. *4*, (1974), p. 122.
231. HAN, C. D. *Rheology in Polymer Processing*, Academic Press, New York 1976, p. 287.
232. BERGER, J. O., GOGOS, C. G. Polymer Eng. Sci. *13*, (1973), p. 102.
233. RICHARDSON, S., J. Fluid Mech. *56*, (1972), p. 609.
234. BROYER, E., TADMORE, Z., GUTFINGER, C. Israel J. Technol. *11*, (1973) p. 189.
235. WHITE, J. L. Polymer Eng. Sci. *15*, (1975), p. 44.
236. BASOV, N. I., GALLE, A. R., KAZANKOV, Iu. V. *Intensifikația litia poddavleniem reaktoplastov e rezinovîh smesei*, Himiia, Leningrad 1980.
237. IASONOV, V. N., BASOV, N. I., KAZANKOV, Iu. V., *Mașinî i tehnologia pererabotki polimerov v izdeliia*, MIHM, Moscova, 1977 p. 60.
238. WERESSOWA, G. N., KASANKOV, I. W., KIM, W. S. Plaste Kaut. *24*, (1977), p. 199.
239. AHRAMEEV, A. F., BASOV, N. I., KAZANKOV, Iu. V. Kauciuk i rezina nr. 3 (1973) p. 26; Proizv. șin r.t.i.a.t.i. nr. 10 (1971), p. 17.

Scanned with OKEN Scanner

240. ŞVARŢ, A. I., KONGAROV, G. S. *Litievoe formovanie rezinovîh tehniceskih izdelii*, Himiia, Moscova 1975.
241. KALINCEV,, E. L., JAROV, A. I. *Proizvodstvo i pererabotka plastmass i sinteticeskih smol*, NIIPM, Moscova 1974, p. 21.
242. SAMOILOV, M. S., TEABIN, N. V. *Trudî Volgogradskogo politehnicekogo instituta*, Volgograd 1967.
243. GALLE, A.R., ŞVARŢ, A. I., GORODNICEV, Iu. N. Proizv. şin. r.t.i. a.t.i. nr. 4 (1974), p. 9.
244. ŞVARŢ, A. I. *Analiz protessa litievogo formovaniia i vîbor optimalnîh parametrov pri rabote na litievîh maşinah cerveacino-plunjernogo tipa*, TNIITENeftehim, Moscova 1971.
245. MARTIN, R. Rubber World *155*, nr. 2 (1973), p. 25.
246. RÖTHEMEYER, F. Kaut. Gummi Kunstst. *28*, (1974), p. 85.
247. BOTH, D. A. Kaut. Gummi Kunstst. *19*, (1966), p. 218.
248. BASOV, N. I., ŞVARŢ, A. I. Proiz. şin r.t.i. a.t.i. nr. 9 (1971), p. 15.
249. BIRD, R. B. SPE Journal *11*, (1955), p. 357.
250. TOOR, H. L. Ind. Eng. Chem. *46*, (1956), p. 922; Trans. Soc. Rheol. *1*, (1957), p. 177.
251. GEE, R. E., LION, J. B. Ind. Eng. Chem. *49*, (1957), p. 956.
252. SCHOTT, H., KAGHAN, W. S. SPE Journal *20*, (1964), p. 139.
253. SAMOILOV, M. S., TEABIN, N. V. *Trudî Volgogradskogo politehniceskogo instituta*, Volgograd 1969, p. 7.
254. BASOV, N. I. LIUBARTOVICI, V.A. LIUBARTOVICI, S.A. *Vibroformovanie polimerov*, Himiia, Moscova, 1979.
255. BASOV, N. I., LIUBARTOVICI, S. A., FELIPCIUK, I. I. Him. i neft. maş. nr. 6 (1973), p. 6.
256. BASOV, N. I., LIUBARTOVICI, S. A., FELIPCIUK, I. I. Inj.-fiz. j. nr. 6 (1973), p. 1096.
257. BASOV, N. I., LIUBARTOVICI, S. A., FELIPCIUK, I. I. Mehanika polimerov nr. 3 (1976), p. 26.
258. BARTENEV, G. M. *Struktura i relaksaţionnîe svoistva elastomerov*, Himiia, Moscova 1979.

Scanned with OKEN Scanner

15.

REOLOGIA MATERIALELOR PLASTICE

15.1. INTRODUCERE

Examinarea proprietăților reologice a polimerilor în stare solidă implică cel puțin două obiective. Se cere mai întîi să se realizeze o descriere macroscopică a răspunsului la solicitări în condiții riguros delimitate și, în al doilea rînd, este necesar să se explice diferitele comportări sub sarcină ale polimerilor în termeni moleculari, incluzînd detalii privind compoziția chimică și structura fizică.

Polimerii considerați materiale plastice cuprind o gamă largă de substanțe macromoleculare, caracterizate printr-o structură supramoleculară bifazică cristalin-amorfă și care la temperatura ordinară se găsesc în stare solidă. Sub acțiunea căldurii, astfel de materiale se deformează — se înmoaie și curg (termoplaste) sau dimpotrivă se întăresc (termorigide) putînd căpăta în condițiile prelucrării, forme și dimensiuni corespunzătoare exploatării.

Proprietățile reologice ale corpurilor reale (în oricare din stările lor fizice de agregare) sînt influențate sensibil de solicitările anterioare, altfel spus, de istoria solicitărilor (au memorie), spre deosebire de comportările corpurilor ideale (perfecte) care nu păstrează nici o urmă a solicitărilor anterioare. Corpurile reale solide sînt în general elastovîscoase, se deformează sub acțiunea unor forțe exterioare — datorită proprietăților de elasticitate. Dacă solicitările sînt suficient de mari și se extind pe o durată mare de timp, deformațiile devin cel puțin parțial ireversibile. Rezistența pe care o opune corpul revenirii elastice a deformației se datorește viscozității. Energia mecanică de deformare (reversibilă sau ireversibilă) se transformă în căldură care se disipează în corpul materialului.

Scanned with OKEN Scanner

Corpurile elastovîscoase, denumite uneori și corpuri plastice, prezintă reograme diferite la încărcare și descărcare — reograme care depind de timp.

După cum se știe, polimerii amorfi sau amorfo-cristalini se găsesc în trei stadii fizice de agregare: solid-sticloasă (elastică), înalt-elastică, fluid-vîscoasă.

Toate cele trei stări fizice de agregare corespund fazei lichide, caracterizată distinct prin parametrii termodinamici. Trecerea de la o stare fizică de agregare la alta se realizează la temperaturi cunoscute ca temperaturi de tranziție sticloasă (vitroasă) T_v, pentru trecerea din starea solid-sticloasă în stare înalt-elastică și temperatură de curgere, T_c pentru trecerea din stare înalt-elastică în starea fluid-vîscoasă. De fapt — datorită asimetriei și polimolecularității avansate — a macromoleculelor, trecerile dintr-o stare în alta de agregare fizică se realizează pe un domeniu de temperaturi (circa 10—25°C), la valori care depind strict de bariera de potențial a polimerilor.

Materialele plastice sînt polimeri cu un interval mai îngust $T_v - T_c$ decît elastomerii, și care se prelucrează sub forma de compounduri, compozite (ex. PVC) sau fără adaosuri (ex. PE).

Evident, este dificil să se clasifice polimerii ca tipuri particulare de materiale, de ex. ca solide amorfe (stare sticloasă), sau fluide vîscoase, deoarece răspunsul acestora la solicitări depinde esențial de condițiile de testare (viteza aplicării sarcinii, temperatură, mărimea deformației, scara de timp la care se efectuează măsurările, izotropia sau anizotropia sistemului), precum și de structura moleculară și supramoleculară. În funcție de aceste variabile, polimerii liniari pot parcurge toate stările de agregare fizică.

În caracterizarea tehnologică a polimerilor temperaturile de tranziție și îndeosebi T_v și T_c joacă un rol deosebit de important. Astfel, T_v marchează limita inferioară de utilizare a unui cauciuc amorf, limita superioară de utilizare a unui material amorf termoplastic sau, în sfîrșit, reprezintă reperul în funcție de care se efectuează în condiții optime procesele de etirare, colorare, fixare sau finisare a materialelor fibroase.

Temperatura de curgere, T_c, la rîndul ei, depinde esențial de forțele intermoleculare; cînd energia cinetică a segmentelor de catenă devine comensurabilă cu lungimea maximă a acestora, forțele de coeziune sînt egalate sau depășite și începe un proces de alunecare între lanțuri, care se traduce prin înmuiere (curgere). Variantele cristaline sau cristalin-amorfe prezintă pe lîngă temperatura de vitrifiere și o temperatură de topire a domeniului cristalin — care din motive energetice se situează la valori deasupra lui T_v [2, 3].

Scanned with OKEN Scanner

Pe lîngă temperaturile de tranziție menționate în caracterizarea tehnologică a polimerilor se utilizează adesea temperatura de fragilitate sau de sfărîmare, o mărime cinetică dependentă de viteza solicitării, dar care implică în același timp perioada de relaxare a lanțurilor macromoleculare [3].

Importanța în special a temperaturii de tranziție sticloasă, T_v, în evidențierea proprietăților reologice ale polimerilor se bazează pe următoarele aspecte [4]: în primul rînd este posibil să se coreleze echivalența timp-temperatură a comportării reologice (elastovîscoase sau elastoplastice) cu temperatura de tranziție; în al doilea rînd, tranziția sticloasă poate fi studiată la nivel molecular prin rezonanța magnetică nucleară, relaxare dielectrică, ultrasunete, dilatometrie etc. În acest mod este posibilă obținerea informațiilor privind originea moleculară a comportării reologice [4].

Rezultă că între elastomeri, materiale plastice și fibre se poate realiza o diferențiere în limite largi în care domeniile unora se suprapun în funcție de structura chimică, natura și intensitatea solicitărilor. Această idee se materializează, evident, în datele prezentate în fig. 15.1, în care se redau proprietățile mecanice ale principalelor grupe de polimeri [5].

În sfîrșit, materialele plastice se caracterizează prin faptul că manifestă fluaj și relaxare chiar în condițiile mediului ambiant. Rezultă că între cele două extreme ale răspunsului la solicitări (elastic sau vîscos), apare un număr mare de combinații ale acestor comportări de bază ale materiei. De ex. corpurile elasto-vîscoase se pot deforma trecînd din stare elastică în stare fluid-vîscoasă la atingerea unei solicitări limită

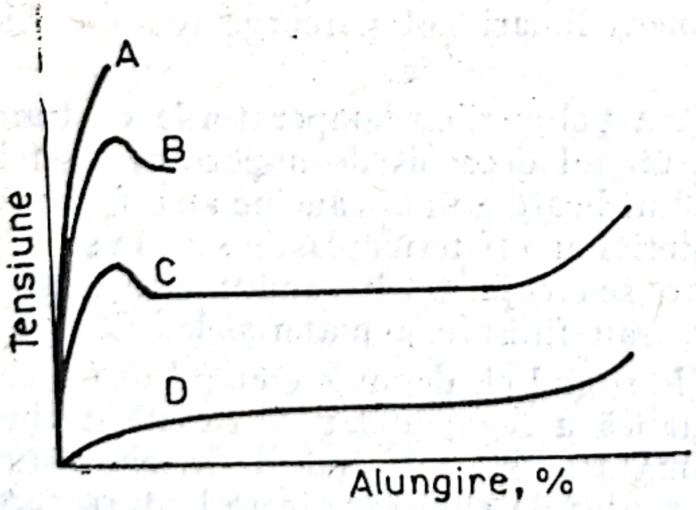


Fig. 15.1 Curbe tensiune-alungire: Curba *A* — rupere fragilă; curba *B* — rupere ductilă; curba *C* — etirare la rece; curba *D* — comportare cauciucoasă (orice polimer liniar se poate găsi în situațiile *A* pînă la *D* în funcție de condițiile de testare adică: temperatură, viteza deformației, alungire sau compresie)

(prag de curgere sau prag de tensiune), sau se deformează ca un corp elastic — deformație care se modifică în timp (fluaj), transformîndu-se apoi în curgere ca la un corp fluid și nu mai este valabilă corespondența liniară în relațiile dintre tensiune și deformație.

Scanned with OKEN Scanner

Predominarea unuia sau altuia din răspunsuri depinde de neomogenitatea sistemului (ex. prezența plastifianților sau altor aditivi, realizarea de aliaje macromoleculare, copolimeri, amestecuri compozite etc.).

Comportarea specifică a materialelor elasto-plastice se explică prin existența simultană a celor două proprietăți în puncte diferite ale corpului, adică există zone cu comportare elastică și zone cu comportare plastică care răspund în mod diferit la solicitări.

Așadar, în aprecierea răspunsului la solicitări (elastic, vîscos, elasto-vîscos sau vîscoelastic) trebuie să se țină seama atît de caracteristicile materialului, cît și de scara de timp sau de temperaturi la care se efectuează experiențele.

Toate aceste aspecte complică definirea într-o primă etapă a schimbărilor care se observă în masa materialului. În același timp, între catenele macromoleculare se formează legături permanente sau temporare care sub acțiunea solicitărilor se pot scinda sau reface fără să aibă loc ruperea sau degradarea materialului. Deci, în materialele plastice sub acțiunea solicitărilor sau deformațiilor au loc concomitent interacțiuni chimice și mecanice. De aceea, în corpurile reale complexitatea structurilor și caracteristicilor la nivel microscopic și chiar molecular creează mari dificultăți în explicarea fenomenelor reologice care au loc la nivel macroscopic.

Caracterizarea comportării elastovîscoase la corpurile solide se apreciază cel mai adesea cu ajutorul experiențelor de fluaj și de relaxare, care, în numeroase cazuri se completează cu determinări privind modulul de elasticitate în stare dinamică, determinarea complianțelor, efectului Poynting etc.

15.2. MORFOLOGIA MATERIALELOR PLASTICE

Structura supramoleculară și morfologia materialelor plastice se reflectă dominant în raport cu diferite tipuri de solicitări.

Obișnuit, materialele plastice au, fie o structură „cristalină", fie una „sticloasă" — amorfă. Polimeri cu structură cristalină sînt de ex. poli(etilena) de densitate mică, medie sau înaltă, poli(propilena) izotactică, poli(acetalii), poli(amidele) alifatice ș.a. O morfologie predominant sticloasă prezintă printre alții, următorii compuși macromoleculari: poli(stirenul), poli(metilmetacrilatul), poli(carbonații), poli(epoxizii), unii poli(eteri) etc. Policlorura de vinil, deși conține domenii cristaline, are o structură sticloasă.

Există în prezent cauciucuri, care prin modificări corespunzătoare, se comportă ca materiale plastice. Un exemplu tipic îl constituie cauciucul pe bază de acrilonitril-butadien-stiren (ABS). În această categorie

Scanned with OKEN Scanner

de materiale macromoleculare cauciucul sub forma unor particule aproximativ sferice de dimensiuni mici, este dispersat într-o materie rigidă de material plastic — după cum există și posibilitatea inversă a unor particule foarte fine de materiale plastice — dispersate în masa particulelor de cauciuc. În această stare dispersă, cele două tipuri de materiale prezintă, după caz, structuri amorfe sau cristaline între care există o foarte bună adeziune — asigurîndu-se astfel proprietățile corespunzătoare în exploatare.

Asocierea materialelor plastice în prelucrare cu alți polimeri, cu materiale de umplere, plastifianți, realizarea de compozite etc., modifică structura polimerului de bază cu micșorarea în general a fazei cristaline, și în consecință cu modificarea tuturor proprietăților care decurg din raportul cristalin — amorf.

15.2.1. Polimeri cu morfologie sticloasă

Polimerii cu structură sticloasă nu pot fi definiți cu precizie din punct de vedere al gradului de ordine moleculară și supramoleculară. Se consideră că astfel de polimeri sînt lipsiți de ordonare, atît la mare, cît și la mică distanță și că au o structură predominant granulară proprie compușilor macromoleculari amorfi.

Tranziția sticloasă în materialele plastice apare ca o consecință cinetică în timpul răcirii topiturilor, cînd se diminuează mișcarea catenelor în așa măsură încît configurația acestora nu mai poate rămîne în echilibru [6 — 10].

Cu ajutorul microscopiei electronice s-a dovedit că polimerii în stare sticloasă pot forma o structură granulară cu particule în jur de 100 Å în diametru [11]. Schimbările în proprietățile materialelor plastice sticloase se reflectă în schimbările structurii granulelor [12 — 15].

În fig. 15.2 se prezintă aspectul granular caracteristic al structurii amorfe în cazul poli(etilentereftalatului) [11].

Configurația moleculelor în interiorul granulelor nu este încă bine cunoscută, deși rolul acestora în cristalizarea unor polimeri — cum ar fi poli(etilentereftalatul) a fost semnalată sugerîndu-se posibilitatea unei organizări subcristaline [11, 13].

S-a observat că diferitele conformații ale catenelor tind să se separe; conformațiile care facilitează împachetarea catenelor provoacă separarea acestora în interiorul granulelor, în timp ce conformațiile care îngreunează împachetarea catenelor se situează între granule.

K a r g h i n a arătat că polimerii în stare sticloasă pot avea o infinitatea de posibilități pentru dispunerea structurii catenelor. În mod sigur, în orice obiect care se formează din material plastic, apar

Scanned with OKEN Scanner

structuri induse de către diferitele solicitări, mai ales în etapa de modelare care influențează determinant proprietățile mecanice ale produsului finit [15].

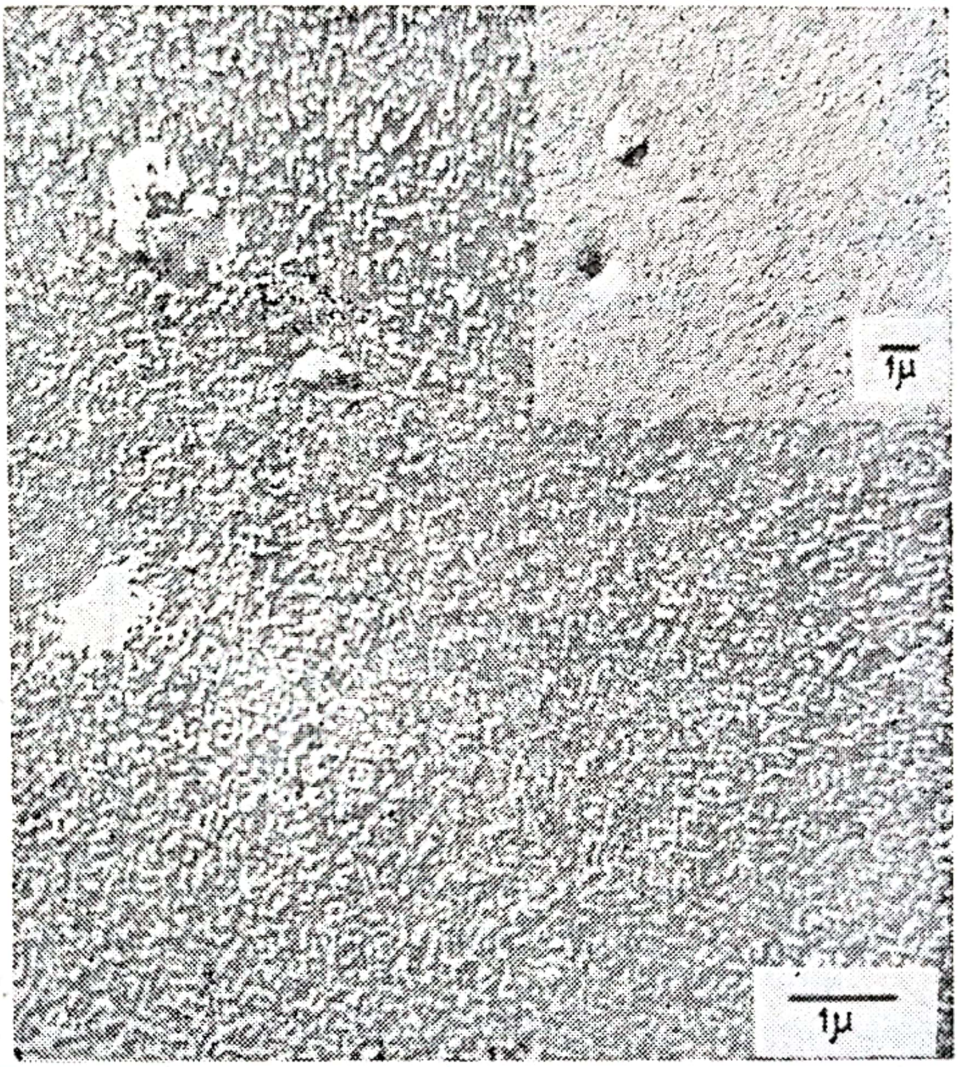


Fig. 15.2 Imagine la microscopul electronic a suprafeții granulare a poli (etilenterftalatului) amorf [11].

În general, se discută numai despre o singură tranziție vîscoelastică corespunzător trecerii din stare sticloasă la temperaturi scăzute în stare înalt-elastică. Aceasta este *tranziția primară sau sticloasă* (de vitrifiere), notată T_v. În realitate, funcție de structura chimică și de raportul stărilor de agregare fizică a polimerului, există mai multe tranziții care se cunosc sub denumirea de *tranziții secundare de relaxare*. Pentru un polimer amorf astfel de tranziții se pun în evidență de obicei urmărind variația modulului de elasticitate cu temperatura (fig. 15.3).

În comportarea reologică a polimerilor amorfi pot să apară modificări sensibile datorită prezenței sau absenței legăturilor chimice sau fizice de reticulare, schimbării masei moleculare sau temperaturii.

Să observăm modulul de forfecare și complianța complexă de forfecare, a unor probe de poliizobutilenă de masă moleculară ridicată solicitate pe un domeniu larg de frecvențe [16, 17] (fig. 15.4).

Scanned with OKEN Scanner

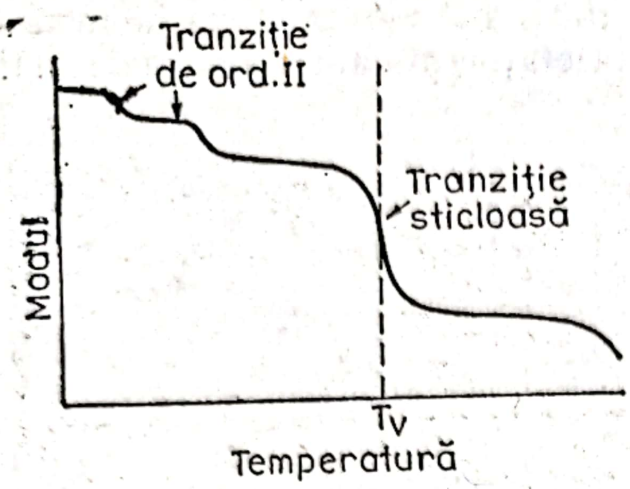
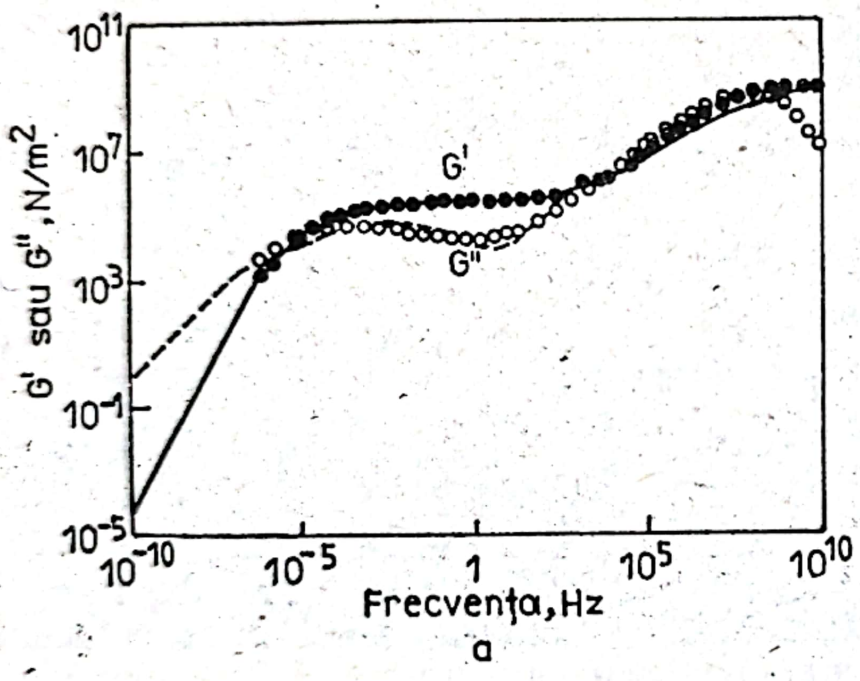


Fig. 15.3 Dependența de temperatură a modulului de elasticitate într-un polimer amorf (schemă).



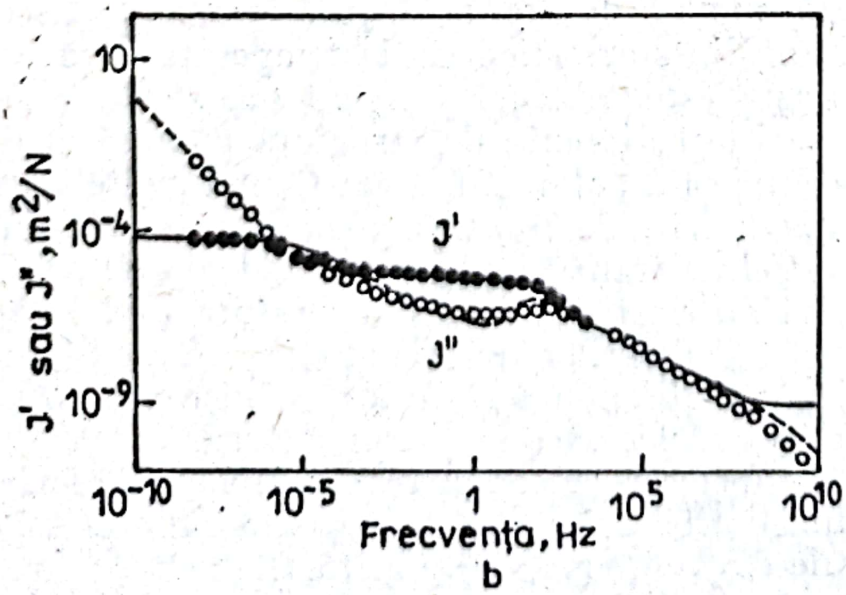


Fig. 15.4 Variația: *a* — modulului complex de forfecare și *b* — compliantei complexe de forfecare pentru poliizobutilenă în funcție de frecvență. Curbele punctate reprezintă valori experimentale medii pentru comportarea vîscoelastică.

Scanned with OKEN Scanner

Diagramele prezintă patru regiuni caracteristice pentru polimerii amorfi: sticloasă, vîscoelastică, cauciucoasă și fluidă. Se constată că proprietățile vîscoelastice nu se deosebesc mult de acelea ale unui solid liniar standard. Mai exact, apar aceleași regiuni ca și în cazul dependenței grafice a modulului de relaxare-tensiune funcție de timp, sau complianțe de fluaj funcție de timp.

Modulul complex la frecvențe ridicate în jur de 10^9 N · m^{-2} este aproximativ constant și descrește prin regiunea vîscoelastică la valori de 10^5 N · m^{-2}, menținîndu-se aici deasupra domeniului de frecvență de 10^2 — 10^{-2} Hz. Curgerea moleculară devine apreciabilă la frecvențe sub 10^{-5} Hz [18].

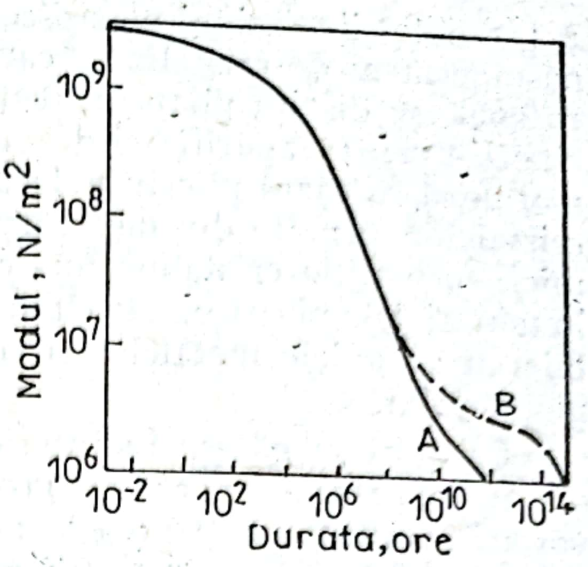


Fig. 15.5 Curbe unice tensiune—relaxare pentru PMMA de mase moleculare diferite:

A — masa moleculară = 1,5 · 10^5; *B* — masa moleculară = 3,6 · 10^5.

Legăturile chimice de reticulare previn curgerea moleculară ireversibilă la frecvențe joase, sau la temperaturi ridicate și, prin urmare, determină formarea regiunii de platou a modulului sau complianței în domeniul cauciucos. Legăturile de reticulare fizice, vor limita curgerea moleculară prin formarea unor rețele temporare. În timp, punctele de tangență între catene devin labile, conducînd la o deformare ireversibilă. De reținut că valoarea modulului în regiunea de platou este legată direct de numărul efectiv de rețele (reticule) pe unitate de volum.

În fig. 15.5 se prezintă influența masei moleculare asupra comportării la relaxare a tensiunilor pentru două probe de poli (metilmetacrilat) (PMMA).

Probele cu masă moleculară mai scăzută nu prezintă pentru modul o regiune de platou.

15.2.2. Morfologia polimerilor cristalini

Polimeri cu structură integral cristalină sînt greu de obținut și, în consecință, nu apar ca atare în gama materialelor plastice obișnuit folosite în practică [19, 20]. Această situația este datorată factorilor cinetici mai curînd decît celor termodinamici. În condiții termodinamice favorabile de cristalizare, moleculele se vor împacheta strîns împreună pentru a realiza formații cristaline specifice de diferite forme, dar fără

Scanned with OKEN Scanner

a prezenta dimensiuni macroscopice. La răcirea topiturilor de polimeri, nasc germeni de cristalizare care se dezvoltă cu atît mai repede cu cît catenele se dispun pliate în secțiunea cristalului. Bariera energiei libere cinetice pentru apariția și dezvoltarea unui germene de cristalizare este mai mică în cazul plierii moleculelor pe fețele cristalului, decît în cazul cristalelor formate din molecule întinse [21, 22]. Datorită dimensiunilor mici, formațiile cristaline nu reprezintă numai elemente de organizare în materialele plastice, dar ele însile se organizează în sferulite, comparabile cu granulele metalelor și constituind structura (textura) internă a polimerului.

Cristalii se găsesc în interiorul sferulitelor sub formă de panglici, de cîteva sute de angströmi grosime, 1 μm lățime și cu o lungime care variază din centrul și pînă la periferia formațiunilor sferulitice [23]. În interiorul lamelelor există diferite unități celulare și configurații moleculare sub formă elicoidală sau plane zigzagate în funcție de structura chimică a polimerului [24].

Axele moleculelor sînt mai mult sau mai puțin perpendiculare la planul lamelei și moleculele se pliază înainte și înapoi printre fețele lamelelor. Cristalele de polimeri care se dezvoltă în volum prezintă defecte — goluri — urmare a modului de pliere a catenelor, ramificațiilor întîmplătoare, capetelor de catenă etc. [25]. În fig. 15.6 se prezintă schematic un cristal sub formă de lamelă.

Monocristalii sub formă de lamele se asociază în mănunchiuri care apar sub formă de sferulite și se dezvoltă spre exterior. Este etapa cristalizării primare. Ramificațiile dintre lamele includ probabil material necristalin.

În fig. 15.7 se prezintă imaginea unor sferulite așa cum apar adesea la suprafața materialelor plastice cristalizate.

Pe măsură ce sferulitele cresc spre exterior, o cantitate relativ mare de macromolecule care au rămas necristalizate se vor organiza cu o morfologie independentă de aceea a sferulitelor în perioada cristalizării secundare [27]. Evident, rămîn cantități uneori apreciabile de lanțuri macromoleculare necristalizate. Între lamele, atît în interiorul sferulitelor cît și între acestea, se formează un număr apreciabil de legături cu o grosime de circa 100 Å și o lungime de pînă la $15 \cdot 10^3$Å pentru fracții cu masă moleculară de $726 \cdot 10^3$. Așadar, distribuiți într-o matrice necristalină, cristalii sînt fixați printr-o rețea densă de legături intercristaline.

Proprietățile vîscoelastice a materialelor plastice cu structuri cristaline sînt esențial diferite de ale polimerilor amorfi. Cele patru regiuni caracteristice, deși există, nu sînt cu aceeași claritate diferențiate. Acest

Scanned with OKEN Scanner

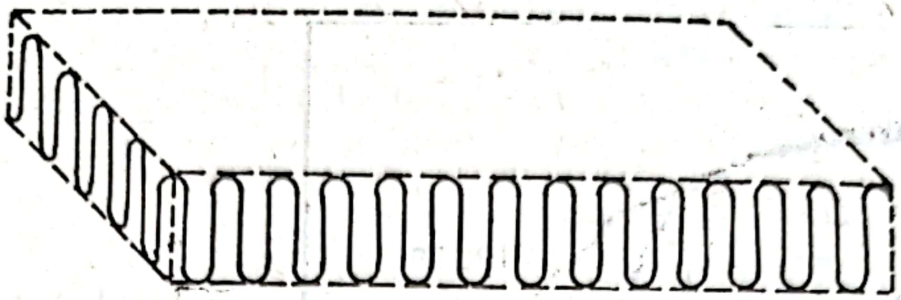


Fig. 15.6. Catene pliate într-un cristal cu defecte.

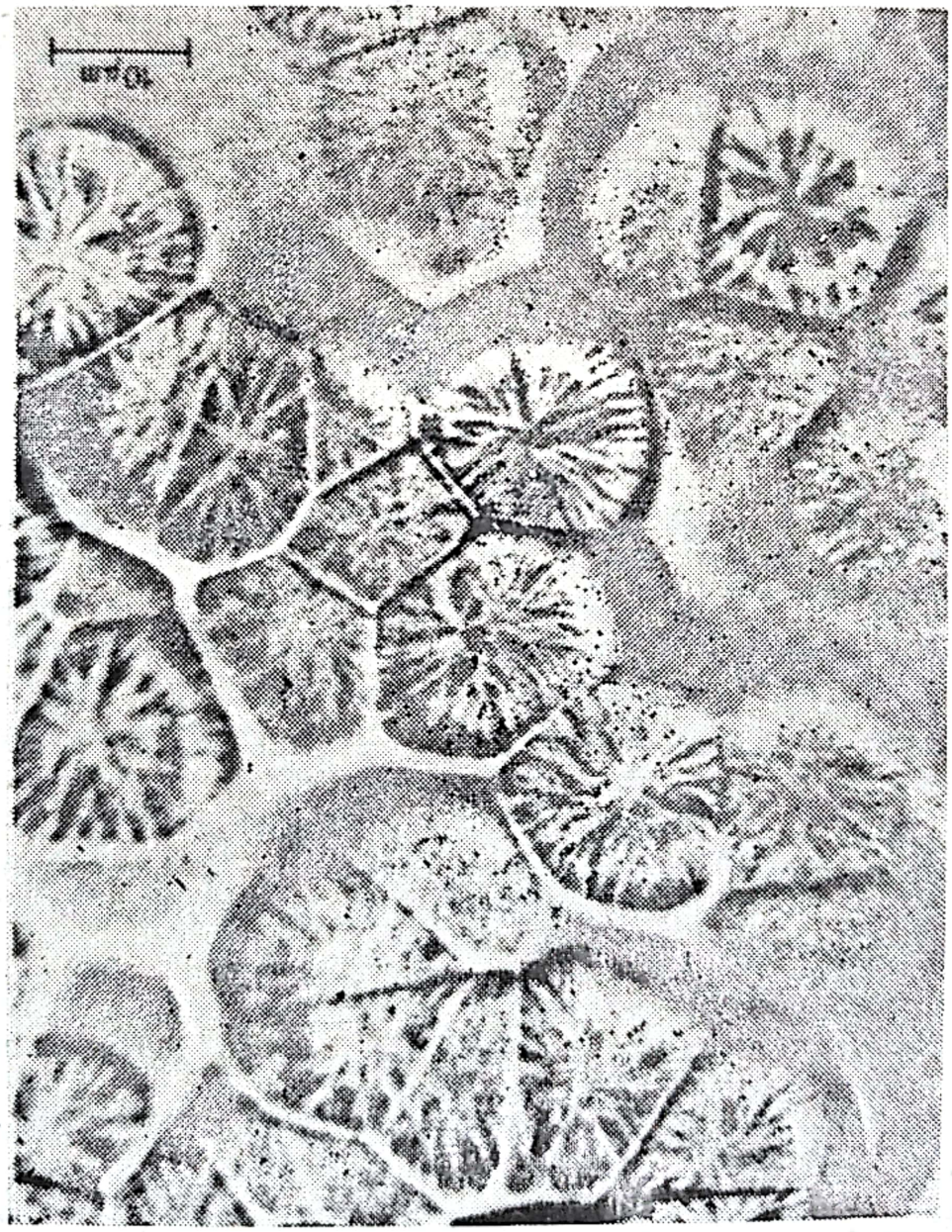


Fig. 15.7. Suprafața poli(2,6 difenil 1,4 fenilen oxidului) cristalizat în masă.

Scanned with OKEN Scanner

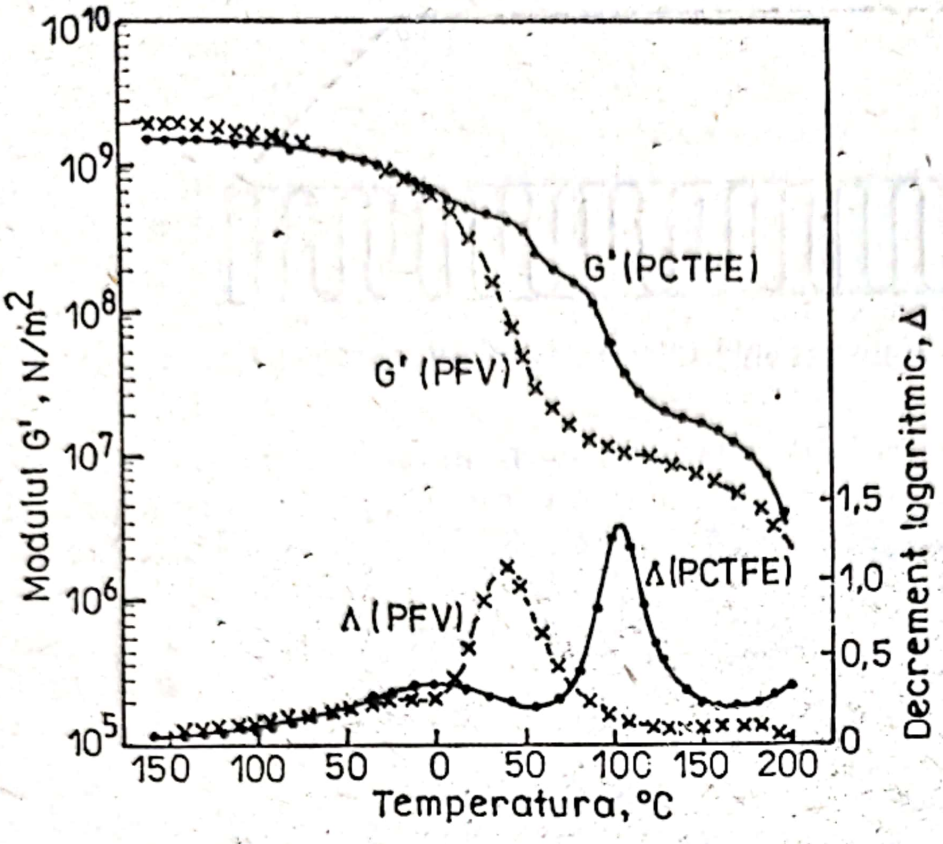


Fig. 15.8. Variația modulului de forfecare, G', și a decrementului logaritmic, Δ funcție de temperatură, la o frecvență de aproximativ 3 Hz pentru PCTFE și PFV [28].

lucru se observă în diagrama prezentată în fig. 15.8, în care se urmărește variația modulului de forfecare a poli(clortrifluoretilenei) (PCTFE) și poli(fluorurii de vinil) (PFV) funcție de temperatură [28].

Pentru polimerii cristalini, scăderea modulului deasupra regiunii de tranziție sticloasă este mult mai mică, în general de la 10^9 N·m^{-2} pînă la 10^8 sau 10^7 N·m^{-2}. De asemenea, schimbarea modulului sau a factorului de pierderi funcție de frecvență sau temperatură este mult mai gradată, conducînd la spectre de relaxare în timp mult mai extinse.

N i e l s e n a arătat că procesele de cristalizare — formarea germenilor de cristalizare și dezvoltarea domeniilor cristaline — modifică substanțial proprietățile mecanice ale polimerilor deasupra întregului spectru al pierderilor de temperatură. Tranziția primară, în cazul polimerilor cristalini, se deplasează într-un interval de 10—20°C, lărgindu-se și aplatizîndu-se [29] (fig. 15.9).

Cunoscînd că $\Delta = \pi G''/G'$ unde Δ este decrementul logaritmic, G' — modulul de forfecare și G'' — modulul de pierderi (partea imaginară a modulului de forfecare) rezultă că procesul de cristalizare a policarbonatului ridică valoarea lui T_{max} pentru Δ deoarece G' este mai extins îndeosebi deasupra lui T_v, ca urmare a stării cristaline mai rigide, cît și datorită restricțiilor de mișcare determinate în zonele amorfe de cristale care acționează ca niște punți de reticulare intercristaline afectînd modificarea modulului.

Scanned with OKEN Scanner

În regiunile cristaline, mobilitatea moleculară este mult restrînsă chiar la temperaturi ridicate, așa încît nu mai este corect să se considere, în aceste condiții, polimerul la temperaturi ridicate și frecvențe joase, ca fiind într-o stare simplă cauciucoasă. Această observație rezultă clar

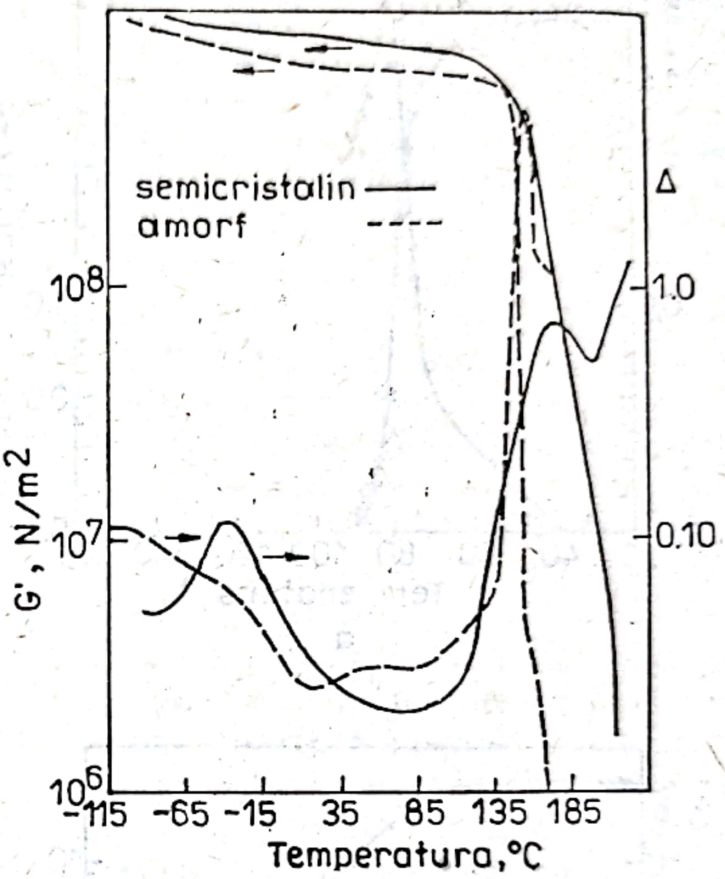


Fig. 15.9. Variația modulului de forfecare, G', și a decrementului logaritmic, Δ, la frecvența de 1 Hz, funcție de temperatură pentru poli(bisfenol A — carbonat) [30]:
------ amorf; ——— semicristalin.

dacă se analizează comportarea poli(etilentereftalatului) în stare amorfă, obținut prin răcirea rapidă a topiturii (fig. 15.10, *a*) sau în stare semicristalină în urma răcirii lente sau a aplicării unor tratamente termice riguros controlate (fig. 15.10, *b*) [30].

Stările cristaline sau amorfe, mai exact, stările bifazice și raportul lor în masa polimerilor, influențează sensibil răspunsul la diferite solicitări. Gradul de ordonare și de cristalizare a polimerilor depind la rîndul lor de structura chimică a unităților structurale și de condițiile termice în care polimerul a atins starea solidă de agregare fizică.

15.3. TRANZIȚII DE RELAXARE

Caracteristicile comportării vîscoelastice depind de echivalența timp—temperatură, de viteza cu care se desfășoară diferite procese, de volumul liber și mobilitatea moleculelor cu catenă mare. Interdepen-

Scanned with OKEN Scanner

dența acestor factori are la bază structura chimică a lanțurilor macromoleculare și se reflectă, în general, în modificarea modulului de elasticitate.

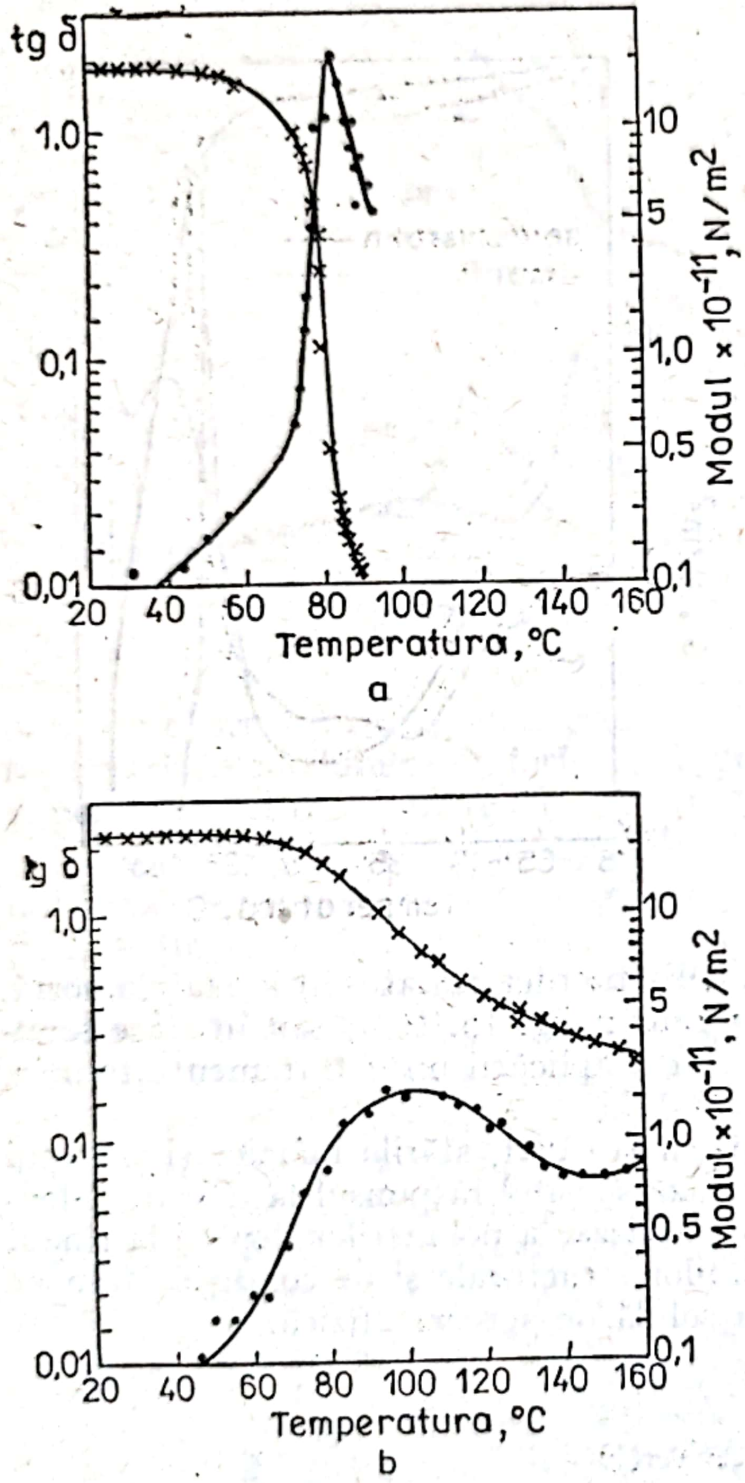


Fig. 15.10. Variația modulului de tracțiune și tangentei factorului de pierderi (tg δ) pentru PET, funcție de temperatură la frecvențe de 1,2 Hz:
a — PET amorf, neorientat; *b* — PET cristalin neorientat.

Astfel, la zero grade Kelvin, modulul de elasticitate are valori între $2—4 \cdot 10^9 N \cdot m^{-2}$, în timp ce deasupra lui T_v (sau T_t pentru polimerii cristalini), modulul are valori în jur de $10^6 N \cdot m^{-2}$. Rezultă că între 0K și starea fluidă, modulul de elasticitatea scade de peste 1 000 de ori. Se observă că pentru polimerii cu structură tipic amorfă (sticloasă), modulul descrește gradat cu creșterea temperaturii, atingînd valori de $1 \cdot 10^9 N \cdot m^{-2}$ la temperaturi apropiate de T_v. În regiunea temperaturii de vitrifiere, modulul se micșorează brusc. În polimerii cu structuri cristaline, dimpotrivă, mai mult de 50% din micșorarea în logaritmul modulului poate avea loc deasupra domeniului între zero grade Kelvin și temperaturile unde începe topirea.

Sub T_v și T_t, modulul materialelor plastice și a polimerilor în general descrește din două motive:

a) toate solidele au tendința de a se dilata o dată cu creșterea temperaturii. La ridicarea temperaturii, distanța dintre atomi devine mai mare și cu atît mai mici forțele care acționează între aceștia; ca rezultat, la nivel macroscopic se înregistrează descreșterea modulului;

b) creșterea temperaturii determină mișcări de vibrații, rotație, localizate în numeroase puncte pe catena polimerului, mișcări care se reflectă, de asemenea, în descreșterea modulului de elasticitate. De aceea, se pune problema interpretării moleculare a comportării vîscoelastice a materialelor plastice. Trebuie făcută precizarea că pot exista pentru același polimer mai multe tranziții de relaxare, care se pun în evidență urmărind variația modulului cu temperatura (v. fig. 15.3).

Tranziția primară presupune o modificare (relaxare) semnificativă; convențional, această modificare bruscă a fost denumită temperatură de tranziție sticloasă sau vitroasă, T_v. Tranzițiile de relaxare în polimeri se notează în ordinea alfabetului grec, α, β, γ, δ etc., în sensul descreșterii temperaturii la care acestea au loc. Relaxarea care apare la temperatura cea mai ridicată este notată deci ca relaxare α și corespunde tranziției vitroase. Tranzițiile care au loc la temperaturi mai scăzute, denumite tranziții secundare sau relaxări, sînt determinate de mișcarea unor ramificații, grupe funcționale laterale, capete de catenă etc. [31 — 39]. Temperatura de tranziție sticloasă T_v este asociată cu schimbări semnificative în conformațiile moleculare. Pentru cunoașterea legăturilor și grupelor de atomi care se rotesc și deplasează o dată cu creșterea temperaturii, se stabilesc relații între caracteristicile vîscoelastice și proprietățile de relaxare dielectrică (factorul de pierderi dielectrice) și în mod particular cu proprietățile de rezonanță magnetică nucleară [40 — 42]. Relaxările secundare pot fi puse în evidență, de asemenea, prin modificarea volumului funcție de temperatură prin măsurători de DTA și numeroase alte metode fizice și fizico-mecanice [42, 43].

În polimerii semicristalini temperatura de topire, T_t, este întotdeauna mai mare decît T_v, iar relaxarea modulului este rezultatul deplasării grupelor de atomi din interiorul cristalelor sau a deplasării formațiilor cristaline, unele în raport cu altele.

Tranzițiile din starea sticloasă sau semicristalină în starea înaltelastică (cauciucoasă), respectiv mișcarea unităților structurale a polimerilor marchează în același timp anumite proprietăți tehnologice și dau indicații asupra domeniilor de utilizare a materialelor plastice.

Astfel, stabilitatea dimensională a obiectelor din materiale plastice este o cerință esențială în exploatare; stabilitatea dimensională sub sarcină depinde de timp și temperatură (ex. fluajul și relaxarea tensiunilor etc.) și reflectă mișcările segmentelor de catenă sau a lanțurilor macromoleculare în condiții date.

Pe de altă parte, caracteristicile de viscozitate ale materialelor plastice sînt deosebit de importante în amortizarea zgomotelor, a șocurilor etc. și pot influența unele proprietăți mecanice, cum ar fi cele de frecare și uzură.

Scanned with OKEN Scanner

Se consideră, de asemenea, că disponibilitatea materialelor plastice de a absorbi energia în condiții de impact, fără a se distruge, este printre altele asociată cu existența unor relaxări secundare la temperaturi joase.

În sfîrșit, cercetarea comportării vîscoelastice a copolimerilor bloc și grefați indică adesea prezența a două relaxări maxime. Acestea sînt în strînsă legătură cu tranziția sticloasă, T_v, a homopolimerilor corespunzători, dovedindu-se astfel cu certitudine o separare microfazică în aceste materiale, în care se găsesc segmente de catenă și chiar catene întregi cu structuri chimice diferite și deci cu o mobilitate diferită la solicitări termice sau mecanice de aceeași intensitate.

15.3.1. Principiul suprapunerii efectelor

Există două principii ale suprapunerii efectelor care prezintă o importanță deosebită în teoria și practica vîscoelasticității. Primul este *principiul suprapunerii al lui Boltzmann*, care descrie răspunsul materialului la diferite sarcini repetate în timp. Al doilea este *principiul suprapunerii timpului cu temperatura*, care descrie echivalența timpului și temperaturii (ecuațiile WLF).

15.3.1.1 Principiul suprapunerii a lui Boltzmann

Principiul suprapunerii efectelor, al lui Boltzmann, reprezintă prima tratare matematică a comportării vîscoelastice liniare și se referă la faptul că fluajul într-un polimer depinde de întreaga istorie a solicitării la care proba a fost supusă și că, fiecare treaptă de solicitare (încărcare) are o contribuție independentă la deformația finală care rezultă ca un efect de aditivitate [44]. Altfel spus, deformația materialelor pe bază de polimeri este direct proporțională cu tensiunile aplicate, cînd toate deformațiile sînt comparate la durate echivalente de solicitări.

În fond, așa cum precizează J i n e s c u, se extinde relația de aditivitate a solicitărilor și deformațiilor de la corpul liniar elastic și la unele corpuri vîscoelastice [45].

De exemplu, dacă asupra unui corp vîscoelastic se aplică sarcina τ_1, ea va induce o deformație corespunzătoare γ_1. O nouă încărcare τ_2 cu aceeași semnificație ca τ_1 va produce o deformație γ_2. Conform principiului lui Boltzmann, suprapunerea asupra aceluiași corp a mai multor încărcări produce efecte aditive.

Criteriul suprapunerii efectelor se verifică experimental stabilind deformația finală a unor probe din aceleași materiale supuse la încărcări diferite, dar proporționale între ele. Evident că atît timp cît la

Scanned with OKEN Scanner

ncărcări proporționale rezultă deformații proporționale între ele, iar coeficienții de proporționalitate au valori similare cu ai încărcărilor, corpul se supune legilor de aditivitate a solicitărilor și deformațiilor.

Valoarea solicitării pînă la care se menține proporționalitatea cu deformarea poate fi dedusă și prin măsurători de fluaj, trasînd curbele $\tau - \gamma$ la diferite intervale de timp [45, 46].

Pentru cazul fluajului, principiul suprapunerii al lui Boltzmann poate fi redat prin expresia:

$$\gamma(t) = J(t)\tau_0 + J(t - t_1)(\tau_1 - \tau_0) + \ldots$$
$$\ldots + J(t - t_1)(\tau_i - \tau_{i-1}) \qquad (15.1)$$

Fluajul $\gamma(t)$ la timpul t depinde de funcția de complianță (sau complianță) $J(t)$, care este o caracteristică a polimerului la o temperatură dată, și de tensiunea inițială τ_0. La o durată mai mare t_1, sarcina se schimbă la o valoare τ_1. La durate și mai mari t_i, sarcina poate să crească sau să descrească la τ_i. Pentru un polimer care prezintă un tip obișnuit de comportare, se aplică *ecuația lui Nutting* [47]:

$$\gamma(t) = K\tau t^n \qquad (15.2)$$

unde K și n sînt constante care depind de temperatură. Se obțin curbele care ilustrează principiul suprapunerii efectelor al lui Boltzmann, prezentate în fig. 15.11.

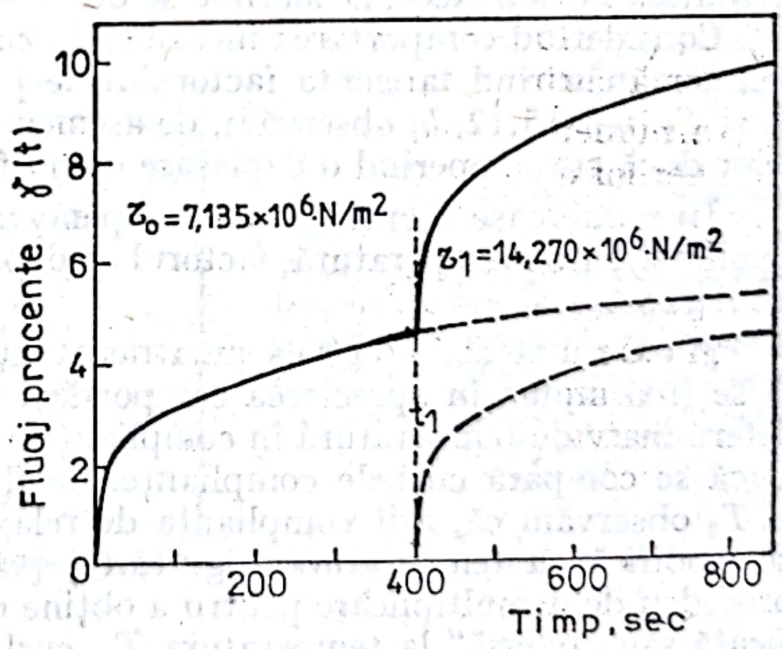


Fig 15.11. Fluajul unui polimer care ascultă de principiul suprapunerii al lui Boltzmann. Solicitarea se dublează după 400 sec.

În cazul particular, prezentat în fig. 15.11, ecuația (15.2) devine:

$$\gamma(t) = 10^5 \tau t^{0,25} \qquad (15.3)$$

unde τ este dat în unități de $N \cdot m^{-2}$ și t este luat în secunde.

Scanned with OKEN Scanner

Dublarea sarcinii după 400 secunde conduce la un fluaj global, care se obține prin suprapunerea curbei inițiale de fluaj deplasate cu 400 s pe vîrful curbei inițiale de alungire.

O suprapunere asemănătoare se realizează în experimentele de relaxare a tensiunilor în care deformarea se modifică în timp. Principiul suprapunerii lui Boltzmann aplicat la relaxarea tensiunilor este:

$$\tau(t) = E_r(t)\gamma_0 + E_r(t - t_1)\,[(\gamma_1 - \gamma_0)] + \ldots \qquad (15.4)$$

unde $E_r(t)$ este modulul de relaxare a tensiunilor la timpul t. Deformația γ_0 se modifică la γ_1 pentru timpul t_1.

15.3.1.2. Suprapunerea efectelor timpului și temperaturii

Echivalența timp — temperatură consemnează faptul că proprietățile vîscoelastice la o temperatură pot fi corelate cu acelea care apar la o altă temperatură numai prin schimbarea scării de timp la care se efectuează reprezentarea.

Într-un caz ideal, reprezentînd curbele complianței de fluaj în funcție de logaritmul timpului la două temperaturi T_1 și T_2 (fig. 15.12), se observă că echivalența timp-temperatură a celor două curbe a complianței de fluaj rezultă din suprapunerea acestora printr-o deplasare orizontală log a_T. Această mărime se definește ca factor de deplasare a_T.

Considerînd comportarea mecanică în condiții dinamice ale aceluiași polimer, măsurînd tangenta factorului de pierderi tg δ la temperaturile T_1 și T_2 (fig. 15.12, *b*) observăm, de asemenea, posibilitatea suprapunerii celor două curbe operînd o deplasare cu un factor de aceeași valoare, a_T.

În numeroase lucrări privind dependența comportării vîscoelastice a polimerilor de temperatură, factorul de deplasare se apreciază în această manieră.

M c C r u m și M o r r i s au atras atenția asupra faptului că trebuie să se țină seama în aprecierea comportării vîscoelastice, de schimbările determinate de temperatură în complianțele de relaxare și de nerelaxare. Dacă se compară curbele complianței de fluaj la două temperaturi T_1 și T_2 observăm că, atît complianța de relaxare cît și cea de nerelaxare se modifică cu temperatura (fig. 15.13) [48]. Autorii citați propun un procedeu de demultiplicare pentru a obține o curbă de complianță modificată sau „redusă" la temperatura T_1, curba $J_\rho^{T_1}(t)$. Factorul de deplasare este acum obținut printr-o alunecare orizontală a curbei $J_\rho^{T_1}(t)$ pentru a se suprapune peste curba $J_\rho^{T_2}(t)$.

În numeroase cazuri, este indicat să se presupună că $J_R^{T_1}/J_R^{T_2} = J_N^{T_1}/J_N^{T_2}$. Asemenea relație este exactă pentru tranziția sticloasă în polimerii

Scanned with OKEN Scanner

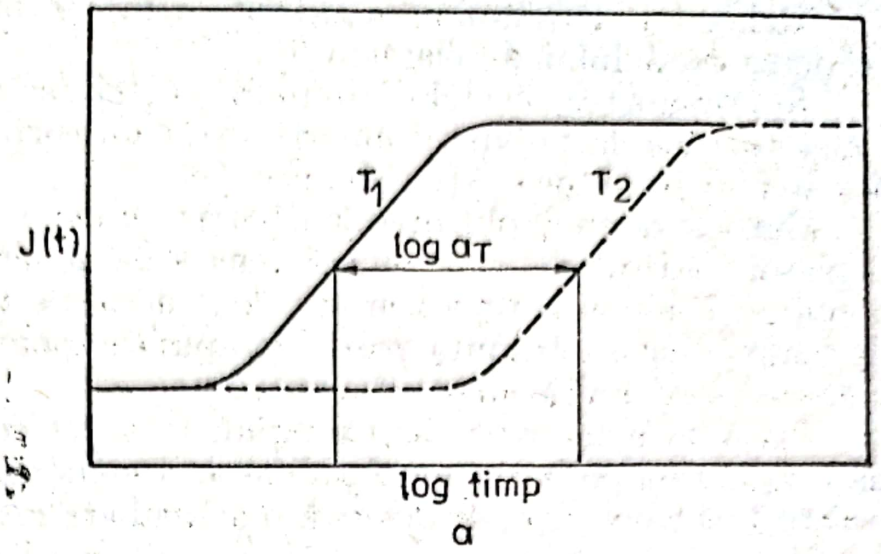
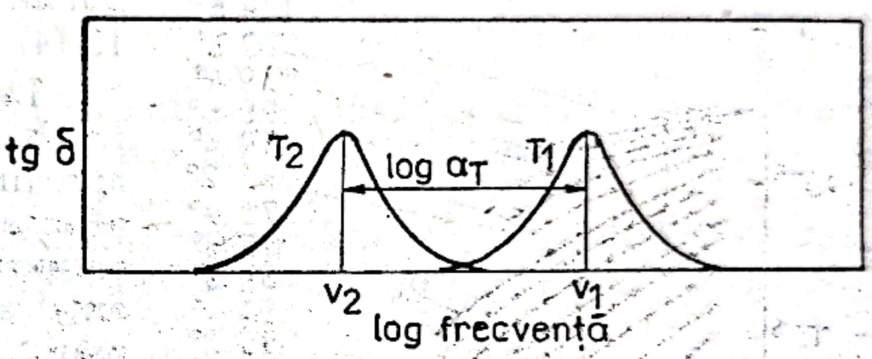


Fig. 15.12. Echivalența timp-temperatură pentru: *a* — complianță J(t) și *b* — tangentă factorului de pierderi (tg δ).



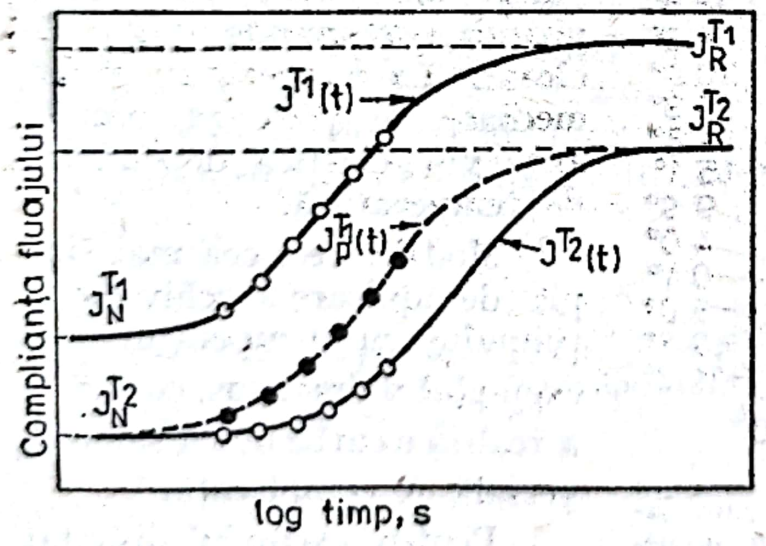


Fig. 15.13. Procedeul reducției pentru suprapunerea datelor de fluaj; $J_R^{T_1}$ și $J_N^{T_1}$ sînt complianțele pentru starea relaxată și nerelaxată a polimerului la temperatura T_1; $J_R^{T_2}$ și $J_N^{T_2}$ sînt complianțele respective la temperatura T_2 [48].

amorfi. Corecția pentru schimbările în complianța relaxată și nerelaxată funcție de temperatură poate fi obținută și prin deplasarea verticală a curbelor de complianță reprezentate pe scară logaritmică. În același timp, funcția log a_T este descrescătoare cu creșterea temperaturii, iar mărimea a_T, ca raport a doi timpi, se numește factor de timp [45].

Scanned with OKEN Scanner

Relaxarea tensiunilor la diferite temperaturi se reflectă direct în căderea modulului de elasticitate.

Suprapunerea efectelor timpului cu temperatura în domeniul tranziției sticloase la polimerii amorfi, are o importanță deosebită în manifestarea unor proprietăți reologice [49].

Curbele de fluaj obținute la diferite temperaturi se suprapun printr-o deplasare orizontală de-a lungul unei scări logaritmice de timp, pentru a obține o singură reprezentare care acoperă un domeniu foarte larg de timpi. Curba obținută prin suprapunere poartă denumirea de curbă compusă sau unică (master curve).

Dacă se urmărește, de exemplu, variația complianței de înmagazinare J_1 a unui polimer amorf poli(*n*-octil metacrilatul) în funcție de temperatură și frecvență, se observă o schimbare generală a pantei curbelor complianță-frecvență o dată cu schimbarea temperaturii (fig. 15.14).

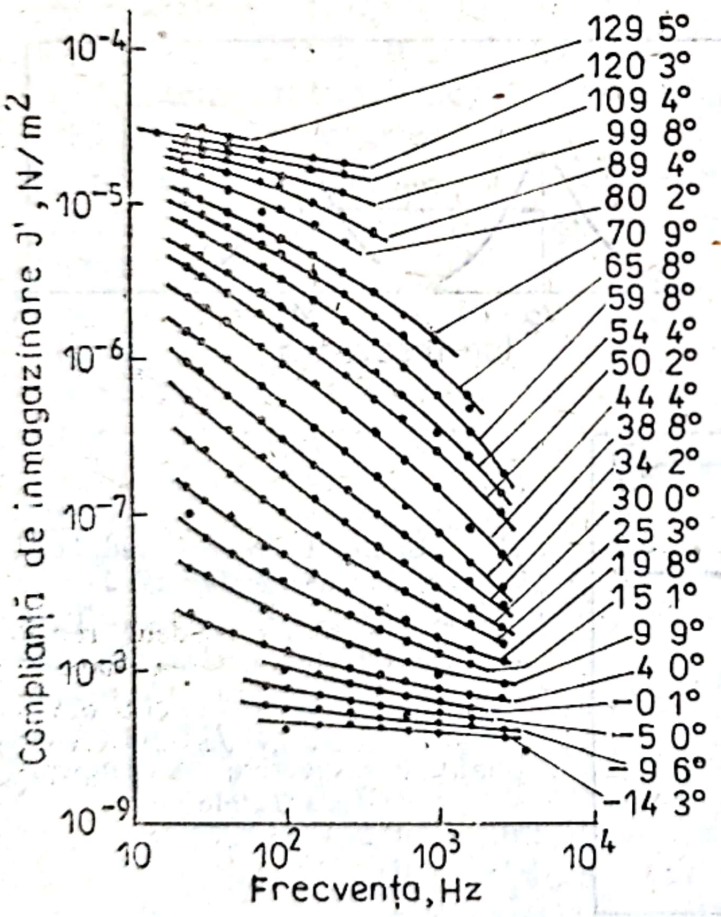


Fig. 15.14. Variația complianței de înmagazinare a poli(*n*-octilmetacrilatului) în domeniul tranziției sticloase, funcție de frecvență la diferite temperaturi [49].

La temperaturi ridicate, rezultă o complianță ridicată aproximativ constantă, — complianța stării cauciucoase. La temperaturi scăzute, complianța apare din nou, aproximativ constantă, dar la aceste valori ale temperaturii complianța corespunde stării sticloase. La temperaturi intermediare se plasează complianța vîscoelastică dependentă de temperatură.

Modalitatea cea mai simplă de aplicare a echivalenței timpului cu temperatura în exemplul de mai sus, constă în a realiza o curbă unică sau universală de complianță.

Pentru exemplul discutat se alege o temperatură oarecare și se aplică o deplasare orizontală pe scara logaritmică de timp, pentru a face astfel încît curbele de complianță pentru alte temperaturi să se suprapună cît mai exact posibil peste curba de temperatură aleasă în prealabil.

Scanned with OKEN Scanner

Valoarea deplasării orizontale pe scara timpului este dată de mărimea a_T dedusă cu ajutorul ecuației WLF.

Acest procedeu este relativ simplu, dar nu suficient de exact. Teoria moleculară a vîscoelasticității sugerează că este necesar un factor adițional de deplasare verticală $T_0\rho_0/T\rho$, în trecerea de la temperatura reală TK (la densitatea ρ) față de temperatura de referință T_0, K (la o densitate ρ_0). Semnificația fizică a acestui factor de corecție vertical, se bazează pe teoria moleculară care presupune că modulul de echilibru se schimbă cu temperatura pentru domeniul de tranziție, în concordanță cu teoria elasticității cauciucoase. Acesta este cu totul diferit de schimbările în timpii de relaxare moleculară, care afectează modulii măsurați la un timp sau frecvență date, și influențează comportarea vîscoelastică. În practică, factorul de corecție are o influență foarte mică în domeniul vîscoelastic funcție de temperaturi în comparație cu modificările semnificative în comportarea vîscoelastică. De aceea, este în mod obișnuit mai nimerit să se opereze numai o deplasare orizontală pe scara de timp (fig. 15.15).

Un astfel de procedeu permite să se obțină complianța de înmagazinare în funcție de frecvență deasupra unui domeniu larg de frecvențe (fig. 15.16).

În acest mod, este posibil să se calculeze spectrul timpului de întîrziere și să se facă comparații cu orice modele teoretice care pot fi propuse în acest scop.

La rîndul său, modulul de elasticitate depinde de timp și temperatură. Variații în timp a modulului de elasticitate, la temperatură constantă se obțin din experiențele de relaxare. În acest scop, se urmărește comportarea vîscoelastică a materialelor plastice, observînd variația modulului de elasticitate în funcție de temperatură, la o durată constantă a măsurătorii, de exemplu de 10 secunde [50] (fig. 15.17).

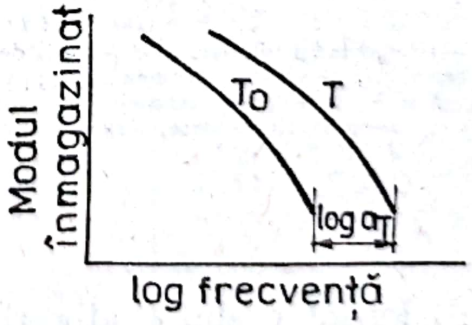


Fig. 15.15. Modul de aplicare a factorului de deplasare log a_T, pentru schimbarea de la temperatura T la temperatura T_0.

Pe curba din fig. 15.17 se disting patru domenii caracteristice care marchează trecerea polimerilor liniari amorfi prin toate cele trei stări de agregare fizică: sticloasă, înalt elastică (cauciucoasă) și fluid vîscoasă.

Porțiunea A a curbei marchează modulul de elasticitate ridicat ($> 10^9$ N·m^{-2}) și relativ constant corespunzător stării sticloase. În

acest domeniu de temperaturi, polimerul este rigid și casant, iar deformația relativă maximă pînă la care modulul de elasticitate este independent de valoarea deformației este în jur de 0,5%. Partea B a curbei corespunde zonei de tranziție în care modulul de elasticitate liniară scade rapid pînă la valoarea de aproximativ 10^6 N · m^{-2}.

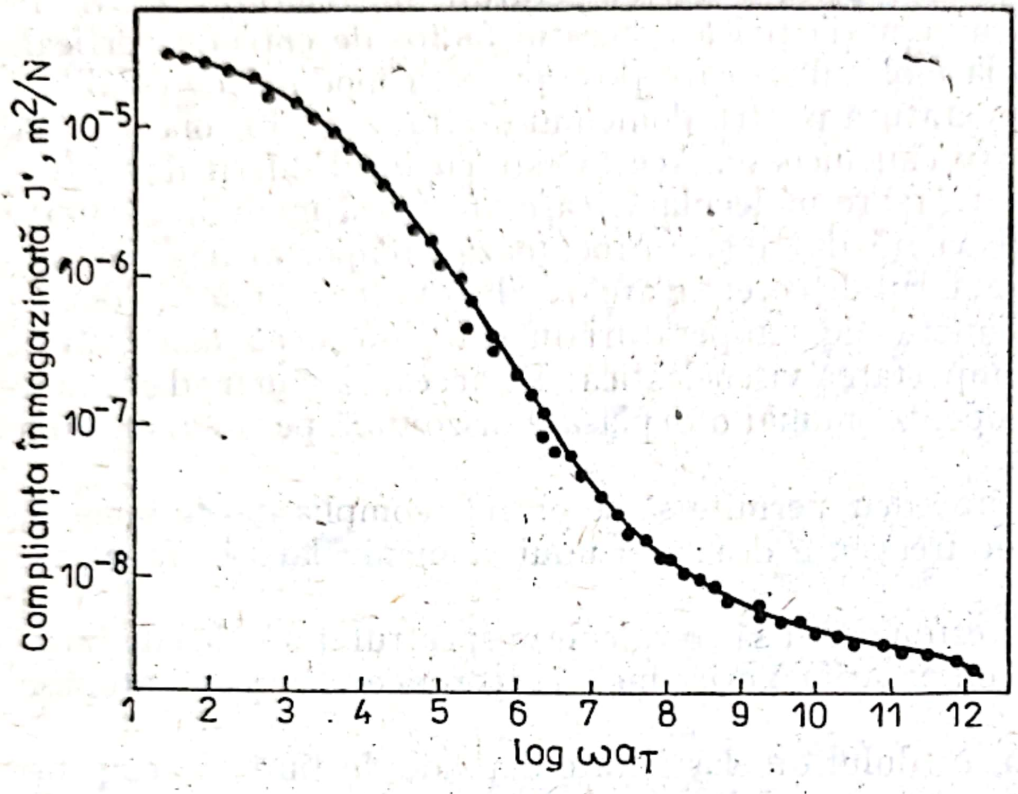


Fig. 15.16. Curbă compusă (unică), obținută prin reprezentarea datelor din fig. 15.14, cu factori de deplasare potriviți, evidențiind comportările deasupra unei scări de frecvență extinsă la temperatura T_0 (de referință).

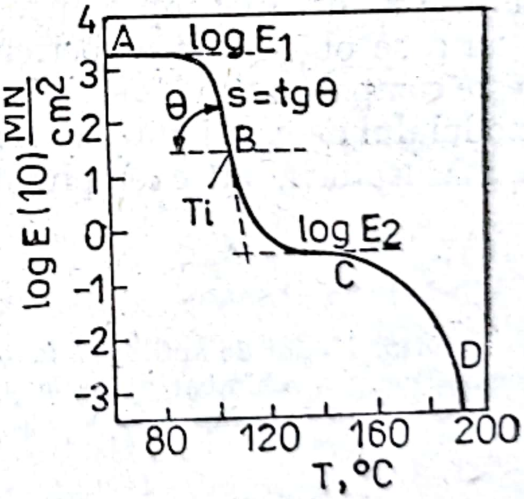


Fig. 15.17. Variația modulului de elasticitate longitudinal funcție de temperatură pentru polistiren (log $E_{(10)}$ — T):

A — comportarea vitroasă; *B* — zona de tranziție; *C* — comportare înalt — elastică (cauciucoasă); *D* — zonă de curgere; E_1 și E_2 — moduli de elasticitate pentru zona de platou a comportării vitroase, respectiv înalt elastice.

Pe intervalul C al curbei, modulul de elasticitate variază între 10^6 și 10^5 N · m^{-2}, fiind independent de deformația relativă pînă la valori ale acesteia superioare lui 10%.

În sfîrșit, ultima parte a curbei log E — T corespunde domeniului deplasării nestînjenite a catenelor — domeniul fluid vîscos — domeniu în care modulul de elasticitate tinde rapid către zero.

Scanned with OKEN Scanner

Polimerii cu masă moleculară mică se caracterizează prin lipsa domeniului înalt elastic (cauciucos); din starea solid sticloasă, printr-un domeniu de tranziție vitroasă, acești polimeri trec direct în stare fluid vîscoasă.

Curba $\log E - T$ se caracterizează în zona de tranziție B, prin temperatura corespunzătoare punctului de inflexiune al curbei T_i și prin panta curbei în același punct $S = \operatorname{tg} \theta$.

J i n e s c u calculează pentru cîteva tipuri de polimeri valorile modulilor de elasticitate transversală G_1 și G_2 corespunzătoare regiunilor de platou A și C, precum și temperaturile de inflexiune și panta S a curbei $\log E - T$ în punctul de inflexiune (tabelul 15.1) [45].

Tabelul 15.1

Valorile G_1, G_2 T_i și S ale cîtorva polimeri [45]

Polimerul	$3G_1$, $\frac{MN}{m^2}$	$3G_2$, $\frac{MN}{m^2}$	T_i, °C	S
I *Polimeri semicristalini*				
Polietilenă ($\overline{M}_g = 2{,}6 \times 10^5$)	3000	3,0	75	0,01
Policlorură de vinil	4000	2,0	78	0,25
II *Polimeri liniari amorfi*				
Poliizobutilenă	3500	1,0	−62	0,15
Cauciuc natural (nevulcanizat)	2500	4,0	−67	0,2
Polistiren	2000	0,5	101	0,2
Polimetacrilat	3000	1,5	16	0,2
Polimetilmetacrilat	1500	2,0	107	0,15
Polimetilacrilat	1500	0,5	−53	0,2
Polimetilmetacrilat	1000	1,0	31	0,15
Cis-Polibutadienă	2000	1,0	−106	0,2
Polietilentetrasulfură	2000	4,0	−24	0,15
Polipropilenă atactică	2000	2,5	−16	0,2
Poliacenaftalen	—	—	264	0,1
Polietil hexil acrilat	—	0,5	−70	0,2
Seleniu	6000	—	45	0,15
Sulf	—	—	−28	0,2
Policarbonat ($\overline{M}_g = 4 \times 10^5$)	1500	5,0	150	0,3
Bisulfură de polietilen	500	2,0	−53	0,26
III *Polimeri amorfi ușor reticulați*				
Cauciuc natural vulcanizat	3500	4,0	−57	0,2
Politetrahidrofuran	3000	10,0	−73	0,15
Poli-2-hidroxietilmetacrilat	3000	2,5	96	0,1
Poli-t-butilaminoetilmetacrilat	2500	1,0	41	0,1
Polietilmetacrilat	2500	2,5	77	0,1
Poli n-propilmetacrilat	2000	2,0	50	0,1
Polietoxietilmetacrilat	2000	1,5	23	0,1
Polidietilaminoetilmetacrilat	2000	0,5	26	0,1

Scanned with OKEN Scanner

Dacă materialele plastice sînt supuse plastifierii și prelucrării tehnologice cu materiale de umplere, sau se obțin sub formă de folii (structură anizotropă) — curba log $E - T$ se modifică pentru că T_v și T_c se micșorează, intervalul $T_v - T_c$ se lărgește, iar valorile modulului de elasticitate devin mai mici (fig. 15.18).

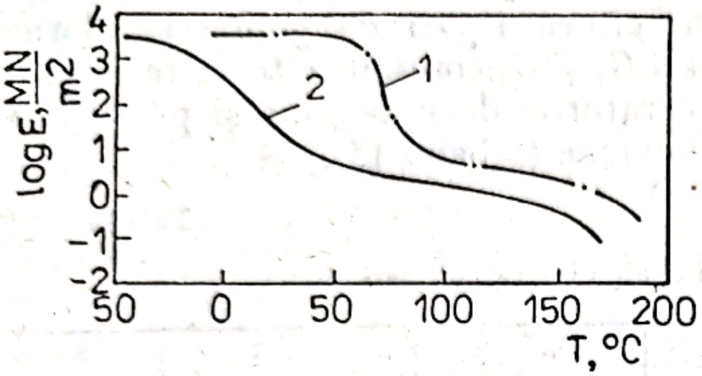


Fig. 15.18. Efectul plastifianților asupra formei curbei log $E - T$:
1 — policlorură de vinil; 2 — policlorură de vinil plastificată cu 30% dioctil ftalat.

15.3.2. Fluajul și relaxarea tensiunilor

Dacă principiul suprapunerii efectelor al lui Boltzmann este valabil, deformația de fluaj este direct proporțională cu tensiunea pentru orice interval de timp. În consecință, complianța de fluaj este independentă de tensiune. Aceasta este în general valabilă pentru solicitări mici; principiul devine inexact pentru solicitări mari, întîlnite în practică sau pentru eforturi care ating rezistența la rupere a polimerilor. În astfel de situații, o posibilitate de a descrie comportarea neliniară este dată de o lege exponențială de tipul *relației lui Nutting* [47]:

$$\gamma = K\tau^{\beta}t^{n} \tag{15.5}$$

unde K, β și n sînt constante la o temperatură dată. Constanta β este egală sau mai mare decît 1. Deși această ecuație răspunde unor cerințe practice, nu este pe deplin clară din punct de vedere teoretic.

O corelare mai apropiată între datele experimentale și teoretice se obține cu ajutorul funcției sinusului hiperbolic:

$$\gamma = K(t)\sin h(\tau/\tau_c) \tag{15.6}$$

$K(t)$ este funcția care definește dependența de timp a fluajului. Constanta τ_c este tensiunea critică, depinzînd de caracteristicile materialului; la tensiuni mai mari decît τ_c complianța de fluaj crește rapid cu tensiunile [51 — 53].

În fig. 15.19 se prezintă variația fluajului și raportului complianțelor (J/J_0) în funcție de tensiunea aplicată pentru polietilenă la 22°C [54].

Scanned with OKEN Scanner

Tensiunea critică τ_c era de aproximativ $4{,}423 \cdot 10^6$ N·m^{-2} și fluajul s-a măsurat după 10 minute. Pentru acest tip de polietilenă datele experimentale după 10 minute sînt exprimate satisfăcător de relația:

$$\gamma = 0{,}792 \sin h(\tau/4{,}423 \cdot 10^6) \tag{15.7}$$

deformația γ este dată în procente și tensiunile în N·m^{-2}.

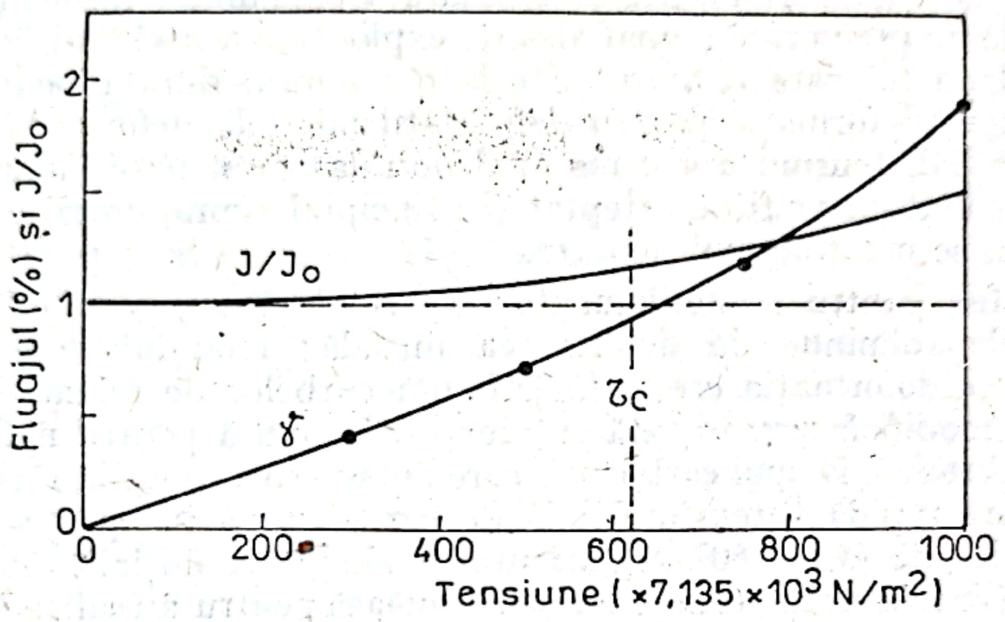


Fig. 15.19. Variația fluajului polietilenei (densitate = 0,950 g·cm^{-3}) la diferite sarcini după 10 minute, și a raportului J/J_0 în funcție de tensiunea aplicată. Abaterea de la valoarea de 1,0 indică dependența complianței de fluaj, de sarcină [54].

Ecuații similare se pot scrie pentru alte durate și temperaturi. În fig. 15.19 se reprezintă și variația raportului J/J_0 funcție de tensiunea aplicată:

$$J/J_0 = \frac{\sin h(\tau/\tau_c)}{\tau/\tau_c} \tag{15.8}$$

J_0 reprezintă complianța de fluaj la solicitări foarte mici. Acest raport este 1 dacă se menține principiul suprapunerii efectelor (timp-temperatură) al lui Boltzmann. În cazul polietilenei, abaterile devin sesizabile la aproximativ $1{,}427 \cdot 10^6$ N·m^{-2} pentru ca la tensiunea de $7{,}135 \times \times 10^6$ N·m^{-2} să se observe că raportul de complianță J/J_0 a crescut cu 50%. În prelucrarea materialelor plastice unde un obiect trebuie supus la solicitări pentru perioade lungi de timp, fără deformații excesive, tensiunea trebuie să fie inferioară în comparație cu cea critică τ_c.

Se cunosc puține date privind variația tensiunii critice τ_c în funcție de structură și temperatură a unui sistem macromolecular. Pentru poli-

Scanned with OKEN Scanner

etilenă, τ_c descreşte de la $4{,}423 \cdot 10^6$ N · m^{-2} la 22°C la $2{,}782 \cdot 10^6$ N · m^{-2} la 60°C. Pentru polimerii amorfi în stare rigidă, τ_c ar fi proporţional cu $(T_v - T)$. Pentru polimerii friabili valoarea lui τ_c poate fi corelată cu iniţierea fisurării [55].

Literatura de specialitate furnizează numeroase date privind dependenţa strînsă între complianţa de fluaj şi sarcina aplicată [56].

Dependenţa deformaţiei de relaxare a tensiunilor influenţează proprietăţile de prelucrare şi mai ales de exploatare a materialelor plastice. Modulul de relaxare a tensiunilor la o anumită durată poate fi independent de deformaţie pentru deformaţii mici; la deformaţii mai mari fixate iniţial, tensiunea sau modulul de relaxare a tensiunilor descreşte mai repede decît ar fi de aşteptat şi principiul suprapunerii a lui Boltzmann nu se menţine mai departe.

Astfel, pentru monofilamentele de celuloză s-a găsit că relaxarea tensiunilor depinde de deformarea iniţială; modulul descrescînd pe măsură ce deformaţia creşte [57]. Panta curbelor de relaxare a tensiunilor se modifică brusc o dată cu alungirea impusă pentru nylon şi polietilentereftalat, iar policarbonaţii care au suferit etirare la rece, prezintă o relaxare rapidă a tensiunilor la deformaţii pînă în apropierea limitei de elasticitate [58 — 60]. Pe măsură ce alungirea iniţială este suficient de redusă, relaxarea tensiunilor se atenuează pentru a realiza liniaritatea curbei tensiune — deformaţie. Totuşi, în domeniile curbei tensiune-deformaţie, unde aceasta devine neliniară, tensiunea se micşorează mult mai rapid.

Creşterea sau descreşterea presiunii influenţează asupra volumului liber şi implicit asupra mobilităţii segmentelor sau catenelor. Astfel, De Vries şi Backman au găsit că la o presiune de $3{,}577 \times$ $\times 10^8$ N · m^{-2} complianţa de fluaj pentru polietilenă descreşte cu un factor de peste 10 [61]. În aceleaşi condiţii, modulul de relaxare a tensiunilor creşte cu valori comparabile. La presiuni mai mari, tensiunile se relaxează la durate de timp mult mai mari decît la presiuni mici (ex. 1 atmosferă); presiunea pare să deplaseze timpii de relaxare la durate mai mari.

Ridicarea temperaturii pînă la valori sub punctul de topire al cristalitelor sau sub T_v are un efect de detensionare care se reflectă în descreşterea vitezei de fluaj sau de relaxare a tensiunilor. De exemplu, în cazul poli(metilmetacrilatului) sub T_v, tensiunea se relaxează mai repede în materialul plastic răcit brusc, decît în cel răcit mai încet, în timp ce viteza de fluaj, la sarcini mari, a materialului răcit brusc, este de 50 ori mai mare decît viteza de fluaj a probelor detensionate prin încălzire la 95° timp de 24 ore [62]. Viteza fluajului este puternic dependentă de

Scanned with OKEN Scanner

temperatură și durata de încălzire sub temperatura de topire a cristalitelor.

La temperaturi sub T_v, majoritatea efectelor datorate temperaturii de detensionare pot fi atinse într-un timp mai scurt.

S-a observat că se obțin rezultate mai bune — prin încălzirea la temperaturi mai scăzute — dar în acest caz, detensionarea prin încălzire se prelungește în timp. Temperatura de detensionare afectează comportarea fluajului la durate mari, mult mai pronunțat decît la durate mici [63]. S-a demonstrat că volumul liber joacă un rol important în determinarea fluajului și relaxarea tensiunii în starea sticloasă a polimerului, în special la durate mari de solicitare termică.

Temperatura de detensionare poate reduce fluajul polimerilor cristalini, în același mod ca și în cazul polimerilor sticloși, deși pentru polimerii cristalini, cum ar fi polietilena și polipropilena, atît temperatura de detensionare, cît și cea de încercare sînt în general cuprinse între punctul de topire T_t și T_v. Rezultă că pentru polimerii cristalini, descreșterea fluajului trebuie asociată cu modificările în gradul de cristalinitate, cu amploarea cristalizării secundare și cu morfologia cristalitelor, care se realizează prin tratamente termice. Astfel, reducerea vitezelor în relaxarea fluajului și tensiunii, realizate prin detensionare sau alte tratamente termice sînt asociate direct cu schimbări în starea de agregare cristalină, în timp ce efecte similare în polimerii amorfi sînt esențial datorate schimbării de volum liber sau densității.

15.3.2.1. Influența masei moleculare

Sub T_v, unde polimerii amorfi sînt friabili, greutatea moleculară are un efect neînsemnat asupra fluajului și relaxării tensiunilor, datorită mișcării reduse a segmentelor de catenă și a imposibilității de mișcare a catenelor în toată lungimea lor. Dacă greutatea moleculară se găsește sub o anumită valoare critică, sau polimerul conține fracțiuni numeroase de masă moleculară mică amestecate cu catene de masă moleculară ridicată, polimerul în ansamblu va fi extrem de fragil și va prezenta o rezistență mai redusă decît cea normală. Astfel de materiale plastice vor avea în esență aceeași comportare la fluaj ca și un polimer normal, atîta timp cît solicitările sînt mici. La solicitări sau alungiri mai mari, polimerii cu masă moleculară mică se pot distruge la alungiri mult mai mici decît cei cu masă moleculară ridicată [64].

Fisurarea și dizlocările au loc mult mai repede în polimerii cu masă moleculară mică. Astfel de procese măresc fluajul sau viteza relaxării tensiunilor, înainte ca distrugerea materialelor să se producă. Aceste

Scanned with OKEN Scanner

procese au loc printre altele și pentru că în regiunile cu defecte morfologice tensiunile se concentrează masiv [65].

Fluajul și relaxarea tensiunilor devin mult mai evident dependente de masa moleculară în domeniul înalt elastic deasupra lui T_v, unde răspunsul mecanic al polimerilor amorfi liniari, este determinat de viscozitate și elasticitate, manifestate în această regiune ca urmare a numeroaselor puncte de interferență ale catenelor care acționează temporar ca elemente de reticulare, mărind astfel întinderea domeniului înalt elastic [66 — 68].

Pentru materiale plastice reticulate termorigide, (ex. rășinile fenol-formaldehidice) încercările de fluaj au o anumită importanță practică, dar nu oferă date pentru interpretări riguros științifice pentru că nu se cunoaște exact gradul de reticulare. Fluajul materialelor plastice rigide (reticulate) este puternic dependent de modulul de elasticitate, amortizarea mecanică și diferența dintre T_v și temperatura mediului ambiant. Din aceste motive, materialele plastice termorigide prezintă moduli ridicați, amortizare mecanică scăzută și o temperatură de tranziție ridicată. Aceste caracteristici reduc sensibil fluajul și viteza acestuia, așa încît astfel de materiale se caracterizează printr-o foarte bună stabilitate dimensională. Pe de altă parte, unele rășini epoxidice sau poliesterice prezintă un fluaj mult mai mare, cu moduli de forfecare mai mici de pînă la $10^9\ N \cdot m^{-2}$ datorită tranzițiilor sticloase secundare la temperaturi scăzute [69, 70]. Urmare a structurii chimice și temperaturii scăzute de reticulare, numeroase rășini epoxidice și poliesterice prezintă temperaturi de tranziție sticloasă mici, motiv pentru care ele pot manifesta un fluaj considerabil mai mare, decît rășinile fenol-formaldehidice cu un grad ridicat de reticulare.

15.3.2.2. Influența copolimerizării și plastifierii asupra fluajului și relaxării tensiunilor

La rîndul lor, copolimerizarea și procesele de plastifiere deplasează temperaturile de tranziție sticloasă și în consecință și curbele de fluaj și relaxare a tensiunilor, menținîndu-se încă principiul suprapunerii efectelor timpului cu temperatura. De reținut însă, că apar două procese secundare atît în cazul copolimerilor cît și a materialelor plastice plastifiate, care modifică fluajul și relaxarea tensiunilor. Primul proces se reflectă în lărgirea domeniului de tranziție sticloasă în copolimeri, în comparație cu homopolimerii corespunzători, ceea ce ar putea determina descreșterea lui da_T/dT, în timp ce un al doilea proces apare uneori în starea sticloasă, cînd plastifianții adăugați polimerilor cu tranziții secundare, ar putea să determine creșterea modulului, în domeniul de

Scanned with OKEN Scanner

temperaturi cuprins între tranziția sticloasă principală și secundară (efect de antiplastifiere) [71, 72].

Fluajul și relaxarea tensiunilor unor polimeri polari (nylon, poliesteri, derivați celulozici etc.) sînt influențate de umiditatea relativă a atmosferei — apa constituind de fapt un plastifiant natural.

Policlorura de vinil și copolimerii săi sînt în mod deosebit în condițiile prelucrării, supuși tratamentelor de plastifiere. Această operație influențează proprietățile polimerilor și condițiile de exploatare, în funcție de temperatura, concentrația și natura plastifiantului. În cazul utilizării unor cantități mai mari de plastifiant, pentru a deplasa T_v mult sub temperatura camerei, materialul supus prelucrării, nu trebuie să prezinte fenomene exagerate de curgere sau de fluaj, chiar după un timp îndelungat de menținere sub sarcină [71—73].

15.3.2.3. Influența orientării

Unele produse finite sau semifinite capătă, în condițiile prelucrării, o anizotropie accentuată a proprietăților, rezultat al dispunerii preponderente pe o singură direcție a catenelor macromoleculare. Fluajul și relaxarea tensiunilor sînt în general mult mai reduse pe direcția paralelă cu axa de orientare, decît perpendicular pe această direcție [74]. Micșorarea fluajului se atribuie creșterii modulului pe direcția paralelă orientării lanțurilor macromoleculare.

În același timp, modulul de relaxare a tensiunilor crește în polimerii orientați, în comparație cu cei neorientați [75]. În unele cazuri, orientarea catenelor mărește viteza ca și valoarea absolută la care tensiunile se relaxează. În alte situații, tensiunile se relaxează mai repede în direcție paralelă cu orientarea catenelor, în ciuda creșterii modulului [75]. S-ar părea că orientarea poate amplifica în unele cazuri capacitatea catenelor de a aluneca unele față de altele, prin eliminarea în acest proces, a unor puncte de interferență, sau prin realizarea unui volum liber mai mare decît cel normal, datorită succesiunii proceselor de încălzire-răcire în operațiile de prelucrare.

Omogenizarea proprietăților prin întinderea biaxială a foliilor în direcții perpendiculare, reduce fluajul și relaxarea tensiunilor datorită fie creșterii modulului, fie, mai ales pentru polimerii friabili, reducerii posibilităților de apariție a microfisurilor.

Un rezultat important al schimbărilor survenite în structura supramoleculară a polimerilor prelucrați prin întindere, se reflectă în modificarea indicelui Poisson.

Scanned with OKEN Scanner

În polimerii rigizi neorientați, indicele Poisson rămîne aproape constant, sau crește ușor cu durata de încercare, în timp ce pentru materialele plastice cu anizotropie puternică, valorile indicelui Poisson se modifică puternic [76]. La solicitările uniaxiale apare o contracție în direcție transversală, pe cînd în urma solicitărilor biaxiale o astfel de contracție dispare, ceea ce face ca fluajul biaxial, să fie mai mic decît cel uniaxial. Deformația biaxială γ_2 în orice direcție este de forma [77]:

$$\gamma_2 = \frac{\tau_0}{E}(1 - \nu) = \frac{\gamma_1}{2} + \frac{\gamma_0}{6B} \qquad (15.9)$$

unde: γ_1 este deformația uniaxială care ar rezulta în urma tensiunii τ_0

γ_2 — deformația biaxială, provocată de aceeași tensiune τ_0;
ν — indicele Poisson;
E — modulul lui Young;
B — modulul volumic.

Pentru marea majoritate a polimerilor, indicele Poisson este cuprins între 0,35 și 0,50, ceea ce înseamnă că fluajul biaxial este, în general, cu 50—65% mai mare decît fluajul uniaxial.

15.3.2.4. Influența amestecurilor de polimeri și a copolimerilor bloc și grefați

Fluajul și relaxarea tensiunilor în sistemele macromoleculare bifazice, cum sînt polimerii bloc și grefați și amestecurile de polimeri prezintă un deosebit interes pentru practică. Aceste sisteme de polimeri constau din combinarea unei faze cauciucoase și a unei faze rigide. Chiar atunci cînd polimerul rigid este faza continuă, modulul de elasticitate este mai mic decît acela al materialului în matricea pură. În acest fel, sistemele bifazice beneficiază de o complianță de fluaj mai mare, în comparație cu faza pur rigidă. În general, astfel de materiale plastice fisurează puternic, în apropierea limitei lor de elasticitate. Atunci cînd apar microfisuri, viteza de fluaj devine mult mai mare și tensiunile se relaxează rapid, dacă deformația este menținută la nivel constant.

Rezultă că, încercările de fluaj și relaxarea tensiunilor, acoperă perioade întinse de timp și, în consecință, sînt sensibile la acele mișcări ale moleculelor, care au loc într-un timp îndelungat. La durate mici, rezultatele nu sînt concludente: aplicînd principiul suprapunerii efectelor timpului și temperaturii și ecuațiile WLF., se pot obține totuși informații suficiente pentru aceste cazuri.

Scanned with OKEN Scanner

Factorul hotărîtor care determină fluajul și relaxarea tensiunilor este temperatura, deoarece aceste proprietăți mecanice depind de modul, mărime care în cazul polimerilor se poate modifica cu un factor de 10^3, într-un domeniu de temperaturi relativ îngust.

În apropierea tranziției sticloase, viteza schimbării proprietăților funcție de timp și temperatură este foarte mare.

Distribuția timpilor de relaxare și de întîrziere, influențează direct proprietățile mecanice ale materialelor plastice. La rîndul lor, aceste mărimi sînt controlate de structura chimică moleculară și supramoleculară a polimerilor, de starea lor de agregare. La temperaturi sub T_v, așa cum s-a mai spus, volumul liber este factorul determinant în manifestarea fluajului și relaxarea tensiunilor. Evident, mișcarea moleculelor și a grupelor de atomi în catenă poate avea loc pe măsură ce volumul liber crește. Volumul liber poate fi redus prin micșorarea temperaturii, detensionarea la temperaturi în apropierea lui T_v, sau prin creșterea presiunii. Acești factori reduc viteza de fluaj sau de relaxare a tensiunilor. În polimerii în stare sticloasă, sub T_v, volumul liber poate fi atît de mic, încît fluajul sau relaxarea sub influența mișcării moleculelor sînt reduse la zero. În astfel de materiale plastice, majoritatea fenomenelor de fluaj și relaxare se manifestă datorită apariției microfisurilor.

Masa moleculară influențează puternic proprietățile polimerilor amorfi, mai ales deasupra lui T_v, cînd viscozitatea sistemului depinde puternic de această caracteristică. Deasupra valorii critice a masei moleculare au loc interacțiuni între catene, care conduc la creșterea viscozității și sistemul macromolecular capătă proprietăți de elasticitate asemănătoare cauciucului. Multiplicarea contactelor între catene, limitează capacitatea de mișcare a segmentelor, ceea ce se reflectă în prelungirea duratei de relaxare și întîrziere. În aceeași ordine de idei, reticularea prin legături chimice, practic, anulează fluajul sau relaxarea tensiunilor.

Asocierea regulată a catenelor în cristalite în domeniile cristaline, limitează mobilitatea grupelor de atomi și a segmentelor de catenă în mod asemănător reticulării, atenuîndu-se astfel fluajul și relaxarea tensiunilor. Proprietățile mecanice ale materialelor plastice depind de gradul de cristalinitate, de morfologia cristalitelor și de istoria termică, în special de temperatura de detensionare, care afectează pe un domeniu larg comportarea polimerului cristalin.

15.3.3. Ecuații Williams-Landel-Ferry (WLF)

Williams — Landel — Ferry au observat, studiind curba unică a comportării vîscoelastice liniare a polimerilor, că dacă temperatura unui material trece de la o valoare T_1 la alta T_2, timpii

Scanned with OKEN Scanner

de răspuns caracteristici fiecărui mecanism elementar de deformare, se multiplică cu același factor a_T (factor de alunecare sau de deplasare). Cu alte cuvinte, pentru toți polimerii amorfi, relația temperatură — factor de deplasare este aproximativ identică.

S-a găsit astfel că relația:

$$\log a_T = \frac{C_1(T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)} \tag{15.10}$$

unde C_1 și C_2 sînt constante, T_0 este o temperatură de referință specifică unui polimer se aplică foarte bine deasupra unui domeniu de temperaturi $T = T_0 \pm 50°C$ pentru toți polimerii amorfi. Această relație este cunoscută sub numele de *ecuația* WLF [78]. Inițial, relația de mai sus s-a considerat că are numai o semnificație empirică și constantele C_1 și C_2 au fost determinate alegînd arbitrar $T_0 = 243K$ pentru poliizobutilenă. Încercări de fundamentare teoretică a ecuației WLF au condus la utilizarea conceptului de volum liber — determinînd tranziția sticloasă pe cale dilatometrică, la viteze mici ale schimbării temperaturii. Valoarea lui T_v variază numai cu 2—3°C, cînd viteza de încălzire descrește de la 1°C/min la 1°C/zi. De aici concluzia că se poate defini cu o bună aproximație valoarea lui T_v, independent de viteza de încălzire.

În aceste condiții, ecuația WLF poate fi retranscrisă în termenii temperaturii de vitrifiere (T_v) determinată dilatometric:

$$\log a_T = \frac{C_1(T - T_v)}{C_2 + (T - T_v)} \tag{15.11}$$

Aici constantele C_1 și C_2 au alte valori și $T_v = T_0 - 50°C$. Mai mult, în aceste condiții, este posibil să se fundamenteze cu mai multă certitudine ecuația WLF în termenii conceptului de volum liber [78]. În tabelul 15.2 se prezintă cîteva valori ale constantelor C_1 și C_2.

Tabelul 15.2

Caracteristicile C_1 și C_2 din ecuația LWF pentru unii polimeri

Polimerul	C_1	C_2	T_v, K
Poliizobutilenă	16,6	104	202
Cauciuc natural	16,7	53,6	200
Poliuretan	15,6	32,6	238
Polistiren	14,5	50,4	373
Polietil metacrilat	17,6	65,5	335
Constante universale unice	17,44	51,6	

Scanned with OKEN Scanner

Dacă temperatura de tranziție este aleasă ca temperatură de referință, factorul de deplasare pentru majoritatea polimerilor amorfi este aproximativ:

$$\log a_T = \frac{17{,}44(T - T_v)}{51{,}6 + (T - T_v)} \tag{15.12}$$

Factorul de deplasare a_T este corelat cu schimbarea de vîscozitate η sau cu timpul de relaxare θ prin relația:

$$\log a_T = \log (t/t_0) = \log (\theta/\theta_0) = \log (\eta/\eta_0) \tag{15.13}$$

O expresie mai exactă este: $a_T = \eta/\eta_0 \cdot \frac{T_0\rho_0}{T \cdot \rho}$

Temperatura de tranziție, T_v, este adesea aleasă ca temperatură de referință T_0; ρ și ρ_0 reprezintă densitatea la temperatura T și respectiv la temperatura de referință T_0. La T_v, vîscozitatea are valori în general de ordinul lui 10^{13} poises. Dacă o altă temperatură decît T_v se alege ca temperatură de referință, se obține o relație de aceeași formă cu ecuația (15.12), cu observația că valorile numerice se schimbă[79]

În medii lichide, conceptul de volum liber a fost utilizat mai ales în legătură cu proprietățile de vîscozitate și difuzie. Aceste proprietăți sînt redate prin diferența $V_f = V - V_0$, unde V este volumul macroscopic total, V_0—volumul molecular real al moleculelor de lichid—„volumul ocupat" și V_f—proporția de goluri sau microcavități, adică „volumul liber".

O reprezentare schematică a împărțirii volumului total al unui polimer în volumul ocupat și volumul liber și o aproximare satisfăcătoare prin măsurători dilatometrice a T_v se prezintă în fig. 15.20 [80].

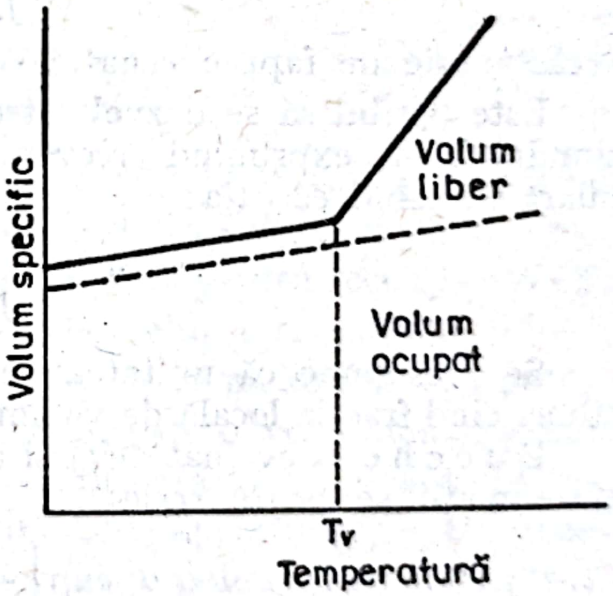


Fig. 15.20. Variația volumului specific cu temperatura în cazul unui polimer amorf (schemă).

Rezultă că volumul liber este constant pînă la T_v și apoi crește liniar cu ridicarea temperaturii.

Fracția de volum liber $f = v_f/v$ poate, în aceste condiții, să fie scrisă sub forma:

$$f = f_v + \alpha_f(T - T_v) \tag{15.14}$$

unde f_v este fracția de volum liber la temperatura de tranziție T_v și α_f este coeficientul de dilatare termică al volumului liber.

Scanned with OKEN Scanner

Pe această cale, ecuația WLF poate fi obținută mai simplu ținînd seama că în toate comportările de vîscoelasticitate liniară timpii de relaxare sînt dați de expresii de forma: $\theta = \eta/E$ unde η este vîscozizitatea și E—modulul de elasticitate.

Dacă se neglijează schimbările modulului E funcție de temperatură, în comparație cu schimbările în vîscozitatea η, se poate considera că factorul de deplasare, a_T, pentru schimbarea temperaturii de la T_v la T va fi dată de relația (15.15):

$$a_T = \eta_T/\eta_{T_v} \tag{15.15}$$

Ținînd seama de *relația lui Doolittle* care corelează vîscozitatea la volumul liber se obține [81, 82]:

$$\eta = a \exp(bv/v_f) \tag{15.16}$$

unde a și b sînt constante. Combinînd relațiile (15.15) și (15.16), relația lui Doolittle devine:

$$\ln a_T = b(1/f - 1/f_v) \tag{15.17}$$

Substituind $f = f_v + \alpha_f(T - T_v)$ obținem:

$$\log a_T = -\frac{b(2{,}303 f_v)(T - T_v)}{f_v/\alpha_f + T - T_v} \tag{15.18}$$

Această este de fapt o ecuație WLF.

Este posibil să se dezvolte teoria stărilor de tranziție pe baza volumului liber, exprimînd frecvența ν a proceselor de ordonare moleculară utilizînd ecuația:

$$\nu = A\int_{f_c}^{\infty} \Phi(f)\,df \tag{15.19}$$

Se presupune că unitatea de structură solicitată se poate mișca atunci cînd fracția locală de volum liber, f, depășește valoarea critică, f_c.

B u e c h e a evaluat $\Phi(f)$ și a ajuns la concluzia că folosind unele aproximații se poate scrie:

$$\nu = \nu_v \exp\left\{-Nf_c\left[\frac{1}{f} - \frac{1}{f_v}\right]\right\} \tag{15.20}$$

unde ν_v este frecvența la T_v. Dacă $f = f_v + \alpha_f(T - T_v)$ se poate ajunge la relația:

$$\ln \nu/\nu_v = \frac{\left(N\frac{f_c}{f_v}\right)(T - T_v)}{T - T_v + f_v/f} \tag{15.21}$$

Scanned with OKEN Scanner

Presupunînd că există o legătură directă între factorul de deplasare a_T și raportul frecvenței proceselor moleculare, ecuația (15.21) are o formă identică cu ecuația (15.18). Se observă, de asemenea, că ecuația (15.20) (Bueche) este analogă ecuației (15.17) (Doolittle) [83—85].

Rezultă că pentru echivalența timp — temperatură la nivel molecular, este mai simplu ca timpii individuali de relaxare pentru procesele moleculare să fie deplasați uniform cu temperatura. În termeni fenomenologici, timpii spectrului de relaxare trebuie deplasați cu o unitate, pe scara logaritmică de timp la durate mai mici, odată cu creșterea temperaturii.

Materialele plastice cu astfel de proprietăți, au fost denumite *termoreologice*; pe bază acestor considerente, problemele dificile ale deformării solidelor vîscoelastice în condițiile temperaturilor variabile pot fi rezolvate [84, 85].

Se observă că relația (15.11) poate fi privită ca descriind schimbarea în vîscozitatea internă a polimerului, pe măsură ce se modifică temperatura de la zona de tranziție sticloasă, T_v, la temperatura de de încercare T. (v. ec.15. 15).

Se poate deci reda ecuația WLF sub forma:

$$\log \eta_T = \log \eta_{T_v} + \frac{C_1(T - T_v)}{C_2 + (T - T_v)} \qquad (15.22)$$

unde η_T, η_{T_v} sînt viscozitățile polimerului la temperaturile, T, și respectiv, T_v. Sub această formă, ecuația de mai sus sugerează că la temperatura $T = T_v - C_2$ (de ex. $T = T_v - 51{,}6$ pentru ecuația WLF în forma ei universală), vîscozitatea polimerului este infinită.

În aceste condiții, ecuația WLF la nivel molecular ar putea fi corelată la temperatura $T = T_v - 51{,}6$ pe care o vom numi T_2 mai degrabă decît temperatura de tranziție sticloasă determinată dilatometric. S-a considerat că T_2 reprezintă o temperatură de tranziție termodinamică adevărată. Pentru majoritatea polimerilor amorfi s-a constatat că se pot admite valori unice (universale) ale constantelor C_1 și C_2 — atunci cînd temperatura de tranziție sticloasă este aleasă ca temperatură de referință [82, 86].

Curbele unice pot fi realizate atît pentru polimerii amorfi cît și pentru cei cristalini, cu variațiile corespunzătoare care apar în valorile temperaturilor în funcție de raportul cristalin - amorf [84—92].

Scanned with OKEN Scanner

15.3.4. Dependența tranzițiilor de relaxare de structura chimică, fizică și de alți factori

Se știe că relaxările primare și secundare depind de structura chimică a polimerilor, viteza proceselor, structura fizică (amorf, semicristalin, orientat etc.), volumul liber, dinamica moleculelor cu catenă lungă etc.

În mod deosebit, relaxarea vîscoelastică este controlată de specificitatea structurii chimice a catenelor, cu diferențieri sensibile în regiunile amorfe și cristaline a polimerilor.

15.3.4.1. Tranziții de relaxare în polimerii amorfi. Influența structurii chimice a catenei și substituienților

Dintre polimerii cu structură amorfă, reținem în primul rînd comportarea vîscoelastică a poli(metilmetacrilatului) — PMMA și poli(carbonatului) în diferite condiții de solicitare.

PMMA există în trei forme structurale: izotactic ($T_v = 45°C$), sindiotactic ($T_v = 115°C$) și atactic ($T_v = 105°C$). Ne vom referi numai la comportarea PMMA în formă atactică. În această stare, PMMA prezintă patru tranziții de relaxare. În fig. 15.21 se redă dependența de temperatură a modulului de pierderi G'' pentru poli(metilmetacrilat) — (PMMA), în comparație cu poli(etilmetacrilat) (PEMA), poli (*n*-propilmetacrilat) (P-*n*-PMA) și poli(*n*-butilmetacrilat) (P-*n*-BMA) în funcție de temperatură [31,93].

Într-o corelare extinsă se prezintă dependența modulului de forfecare G' și a factorului de pierderi tgδ de temperatură, la frecvența de 1 Hz pentru o parte din polimerii examinați mai sus (fig. 15. 22).

Se observă că tranziția de relaxare α, de la starea sticloasă la cauciucoasă, are loc pentru PMMA la temperatura cea mai ridicată, pentru ca maximul relaxărilor să se deplaseze la temperaturi din ce în ce mai scăzute cu creșterea lungimii (volumului) grupei laterale alchil-ester. Apar astfel tranziții secundare β, γ și eventual δ, fenomen care obișnuit se definește drept plastifiere internă.

Cercetări asupra altor polimeri și copolimeri au demonstrat că relaxarea nu este afectată de creșterea lungimii alchil-esterului sau de adăugarea plastifiantului, chiar dacă se urmărește micșorarea tranziției de relaxare alfa.

Din fig. 15.22 rezultă că mișcarea segmentelor de catenă este împiedicată de grupa α-metilică. În PMMA, micșorarea picului are loc în jurul temperaturii de 20°C, corespunzător unei energii de activare de 20 kcal/mol. Comparativ, picul β pentru ceilalți polimeri se deplasează

Scanned with OKEN Scanner

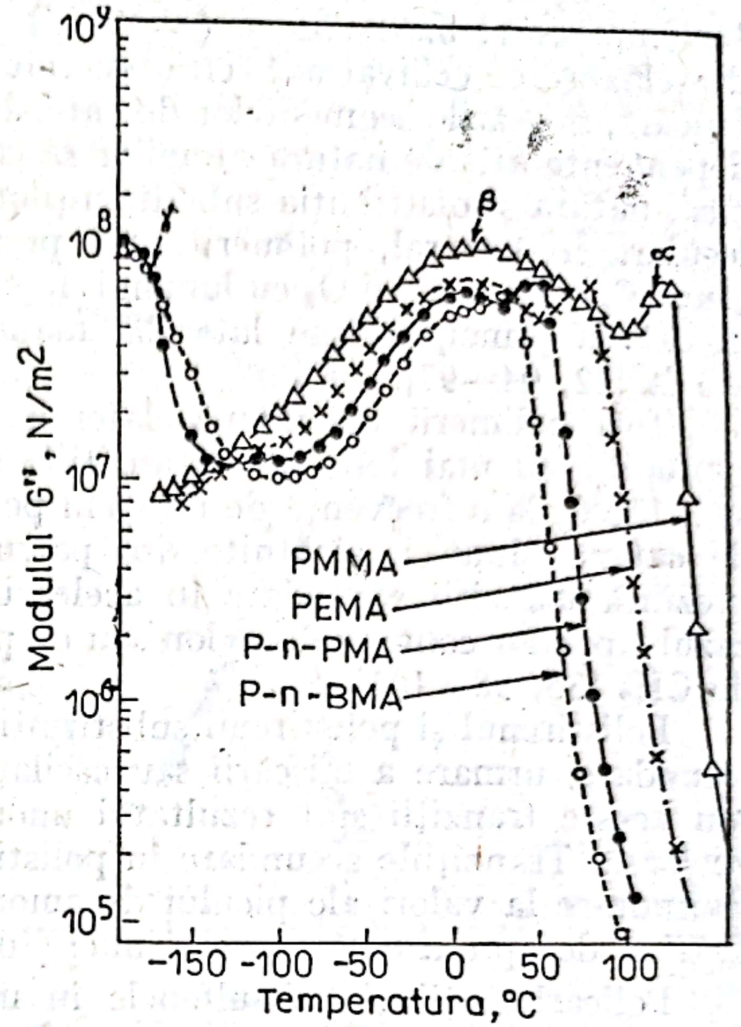


Fig. 15.21. Dependența modulului de pierderi, G'', funcție de temperatură pentru PMMA și trei poliacrilați cu grupe alchilester laterale progresiv mai mari.

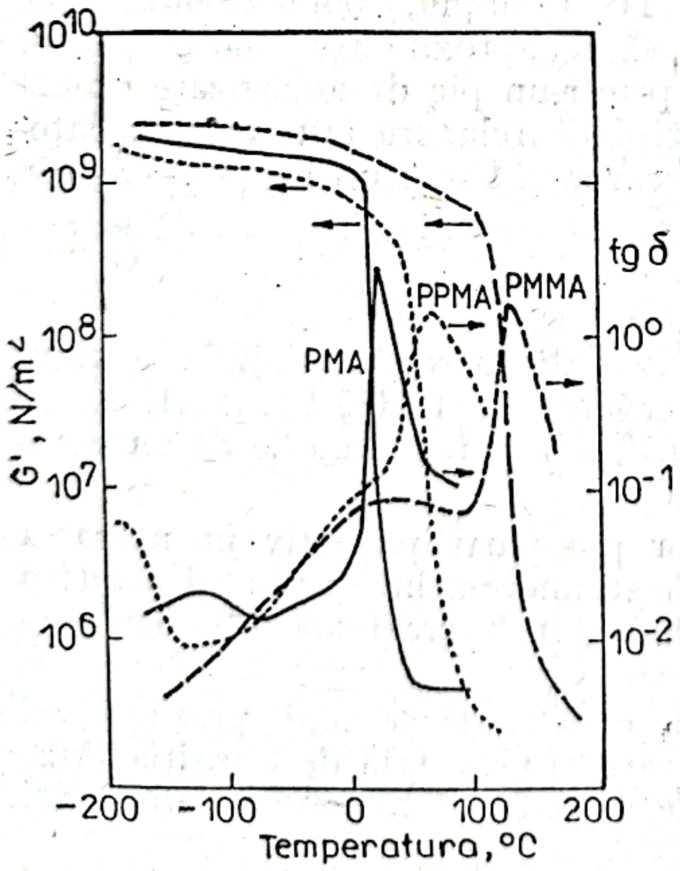


Fig. 15.22. Variația modulului de forfecare, G', și a factorului de pierderi, tg δ, funcție de temperatură, la frecvența de 1 Hz, pentru poli(metilmetacrilat) PMMA, poli(*n*-propil metilmetacrilat) PPMA și poli(metacrilat) PMA [93].

Scanned with OKEN Scanner

la temperaturi mai scăzute ($\approx$ 170°C) ceea ce corespunde la tranziții de relaxare ce echivalează cu o energie de activare de 7—15 kcal/mol. Oricum, mișcările segmentelor de catenă sînt la o anumită temperatură, dependente atît de natura atomilor în catena principală, cît și de mărimea, natura și distribuția substituenților de-a lungul lanțului macromolecular. În general, polimerii care prezintă secvențe neîntrerupte de grupe CH_2 sau CH_2 și O_2 cu lungimi de 4 sau mai multe grupe metilenice în catena principală sau laterală, manifestă relaxări în domeniul 70—140 K [32, 94—97].

Toți polimerii cu catenă laterală alifatică, de forma grupelor *n*-propil, sau mai lungi, au tranzițiile secundare cuprinse între —150 și —120°C, la o frecvență de un ciclu pe secundă. Polimerii cu segmente de catenă alifatici, alcătuite din patru sau mai multe unități CH_2, prezintă tranziții secundare în aceleași domenii de temperatură; este cazul tipurilor comune de nylon sau de poliuretani cu unități secvențiale de CH_2 [35, 98—103].

Polistirenul și polistirenii substituiți prezintă două sau trei tranziții secundare, urmare a mișcării sau oscilațiilor torsionale ale grupei fenil, sau aceste tranziții sînt rezultatul unor defecte în starea de agregare sticloasă. Tranzițiile secundare în polistiren și derivați sînt foarte mici, situîndu-se la valori ale picului de amortizare (decrementul logaritmic) G''/G' — de aprox. 0,01 sau mai mici [104—108].

Policarbonații și polisulfonele în mod deosebit prezintă tranziții sticloase secundare bine marcate. De exemplu, poli(carbonatul de bisfenol-A) are o tranziție secundară la aproximativ 100°C pentru frecvența de 1 Hz, care se reflectă printr-un pic de amortizare ridicat (raportul $G''/G' = 0{,}1$). Aceste tranziții de relaxare puternice se datoresc grupelor —O—C(=O)—O— în policarbonați și grupelor de —S(=O)— în polisulfone [109—113].

Policlorura de vinil (PVC), neplastifiată, prezintă la rîndul ei tranziții largi între —20 și —60° C la frecvența de 1 Hz. În fig. 15.23 se prezintă unele proprietăți dinamice (G', G'') și tg δ funcție de temperatură pentru acest polimer [114—116].

Se presupune că atomii de clor pot participa activ în mișcarea segmentelor de catenă și că tranzițiile secundare sînt rezultatul scindării induse la solicitări, a legăturilor de hidrogen intercatenare (similar pierderii asociației dipol-dipol) [117].

În sfîrșit, derivații de celuloză, cum ar fi acetații, prezintă cel puțin două sau trei picuri de amortizare în plus, față de tranziția principală T_v. Literatura de specialitate semnalează numeroase alte stări

Scanned with OKEN Scanner

tranziționale secundare la polimeri, cum ar fi poli(2,6-dimetil fenilen oxidul), diferite poliolefine, polioximetilene, polimeri care conțin fluor, rășini epoxidice etc. [118].

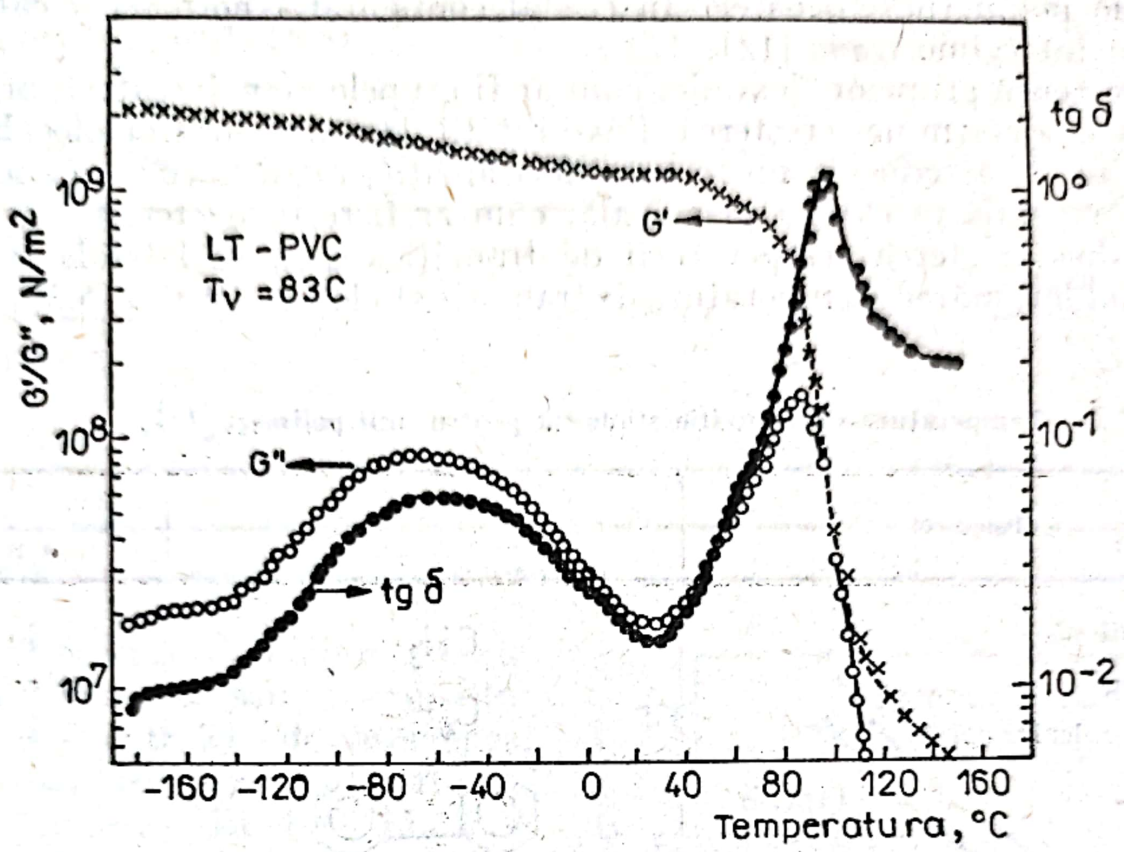


Fig. 15.23. Variația proprietăților dinamice, G', G'' și tg δ, pentru PVC plastifiat, funcție de temperatură [116].

Se propune pentru explicarea acestui tip de mișcare a catenelor, modelul „manivelă" (crankshaft model) sau așa-numitul mecanism „manivelă" a lui S c h a t z k i [119] și B o y e r [120] (fig. 15.24).

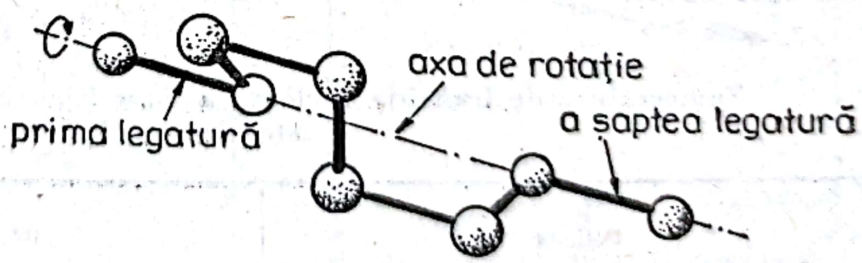


Fig. 15.24. Modelul de rotații tip manivelă (pentru relaxarea γ_a)

Mecanismul Schatzki presupune rotația simultană după două legături 1 și 7 care sînt coliniare, ceea ce înseamnă că numai un volum relativ mic este necesar pentru mișcare. Acest mecanism explică în special relaxarea γ_a într-o serie de polimeri, cum ar fi polietilena, poliamidele, poliesterii, polioximetilenele și polipropilenoxidul. Se presupune, de

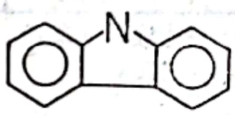
Scanned with OKEN Scanner

asemenea, în explicarea acestor fenomene, o răsucire dublă în catena alifatică, cu mișcarea segmentelor mici de unități CH_2 — în configurația *trans*. Modelul rotației tip manivelă nu poate avea loc în regiunile cristaline ale polimerilor, deoarece în cristal configurația normală a catenei este în întregime *trans* [121, 122].

Prezența grupelor flexibile, cum ar fi grupele eter, în catena principală vor determina creșterea flexibilității lanțului macromolecular și implicit, se va reduce temperatura de tranziție, în timp ce introducerea grupelor rigide în catena principală, cum ar fi resturile tereftalice, vor determina creșterea temperaturii de tranziție. Grupele laterale rigide, la rîndul lor, măresc temperatura de tranziție sticloasă (tabelul 15.3) [123].

Tabelul 15.3

Temperatura de tranziție sticloasă pentru unii polimeri [123]

Polimerul	*R*	Temperatura de tranziție, în °C la ~1 Hz
Polipropilenă	CH_3	0
Polistiren	C_6H_5	116
Poli-N-vinilcarbazol		211

Modul de aranjare și împachetare a atomilor în catena laterală, influențează, de asemenea, sensibil valoarea temperaturii de tranziție. Rezultă, de exemplu cu claritate, efectul aranjării atomilor în substituent asupra temperaturii de tranziție în seria poli(vinil butil eterilor) (tabelul 15.4).

Tabelul 15.4

Temperatura de tranziție sticloasă a unor izomeri ai poli(vinil butil eterului) [123]

Polimer	R*	Temperatura de tranziție, în °C la ~Hz
Poli(vinil *n*-butil eter)	$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	−32
Poli(vinil izobutil eter)	$-CH_2-CH(CH_3)_2$	−1
Poli(vinil t-butil eter)	$-C(CH_3)$	+83

* Substituentul este sub forma izomerilor butil.

Scanned with OKEN Scanner

În același mod, creșterea lungimii grupelor laterale flexibile micșorează temperatura de tranziție în catena principală. Date edificatoare din acest punct de vedere, se prezintă pentru seria poli(vinil *n*-alchil-eterilor) (tabelul 15.5).

Tabelul 15.5

Temperaturile de tranziție a unor poli(vinil n-alchil eteri) [123]

Polimerul	R*	Temperatura de tranziție în °C la 1 Hz
Poli(vinil metil eter)	$-CH_3$	−10
Poli(vinil etil eter)	$-CH_2-CH_3$	−17
Poli(vinil *n*-propil eter)	$-CH_2-CH_2-CH_3$	−27
Poli(vinil *n*-butil eter)	$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	−32

* Substituienți în seria grupelor *n*-alchil.

Polaritatea atomilor în catena principală sau în substituenți influențează, de asemenea, valoarea temperaturii de tranziție sticloasă. În fig. 15.25 se prezintă variația temperaturii de tranziție sticloasă funcție de polaritatea catenei principale.

Pe măsură ce crește polaritatea în catena principală, crește în același timp temperatura de tranziție sticloasă. Valorile cele mai ridicate le prezintă esterul poli(cloracrilic) datorită asocierii polarității atomilor de clor, la polaritatea atomilor din catena principală [124].

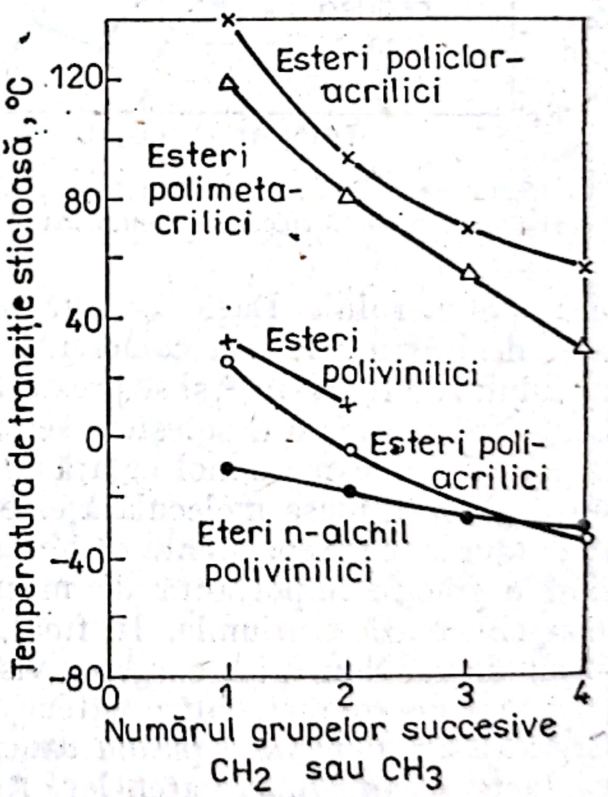


Fig. 15.25. Dependența temperaturii de tranziție sticloasă de polaritatea catenei principale la o serie de cinci polimeri: esteri poli(vinil *n*-alchil); esteri poliacrilici; esteri polivinilici; esteri poli(metacrilici); esteri poli(cloracrilici).

15.3.4.1.1. *Efectul masei moleculare și a reticulării.* În general, proprietățile polimerilor la solicitări dinamice, nu sînt afectate de valoarea masei moleculare la temperaturi scăzute, deși T_v este o mărime influențată de masa

moleculară. Aceasta s-ar explica prin reducerea gradului de împachetare datorată capetelor de catenă, cînd se mărește volumul liber intercatenar și prin urmare se micșorează T_v [125—130].

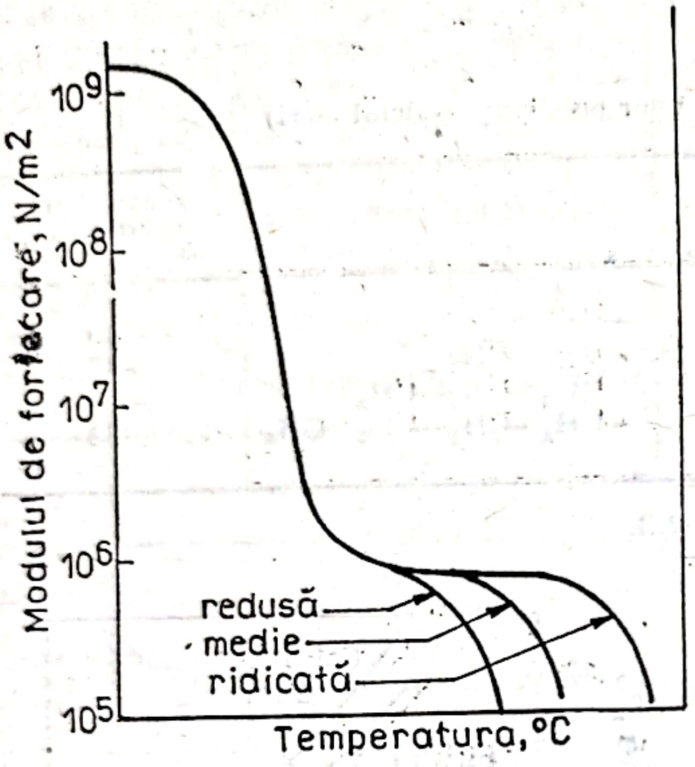


Fig. 15.26. Efectul masei moleculare asupra curbei modul de forfecare — temperatură.

Masa moleculară are o contribuție importantă asupra proprietăților polimerilor în domeniul tranziției sticloase, determinînd trecerea de la comportarea fluid-vîscoasă la domeniul de platou al comportării cauciucoase, pe măsura creșterii gradului de polimerizare.

În fig. 15.26 se prezintă variația modulului de forfecare funcție de temperatură pentru polistirenul amorf (atactic) la trei valori diferite ale masei moleculare.

Dacă scara de timp în experiențe este de o secundă sau mai mult, căderea de modul are loc în apropierea temperaturii de tranziție sticloase a polimerului. Dacă această cădere are loc la temperaturi mai mari decît temperatura camerei, materialul este rigid, cu o valoare a modulului de $10^9\ N \cdot m^{-2}$, și se prezintă în stare fluid-vîscoasă sau de elastomer, dacă are loc o descreștere semnificativă în modul sub temperatura camerii. Practic, masa moleculară nu are nici o influență asupra modulului sub T_v. Dacă masa moleculară este suficient de ridicată, T_v și căderea de modul sînt independente de această mărime. Curgerea vîscoasă apare cînd o fracție importantă de macromolecule încîlcite se mișcă astfel încît eliberează tensiunile. În final, modulul capătă o altă cădere pînă în jur de $10^6\ N \cdot m^{-2}$, iar curgerea vîscoasă determină tipul de deformare. Numărul de contacte între catene crește cu masa moleculară și astfel lărgimea așa-numitului platou cauciucos este o funcție a numărului de contacte pe lungimea catenelor. Așadar, cu cît mai mare va fi masa moleculară, cu atît mai mare trebuie să fie temperatura deasupra căreia, curgerea vîscoasă, devine mai importantă decît elasticitatea cauciucoasă.

La rîndul său gradul de reticulare și crearea de rețele în masa unui polimer previne treptat curgerea ireversibilă și modifică, în funcție

Scanned with OKEN Scanner

de frecvența punctelor de reticulare, comportarea la solicitări mecanice, termice etc. În fond, punctele de reticulare acționează asemănător contactelor între catene, care conduc la creșterea vîscozității și modulului și se opun relaxării.

De exemplu, în cazul reticulării rășinii fenol-formaldehidice cu hexametilentetramină, în concentrație de 2%, 4% și 10% (fig. 15.27) se observă cum crește T_v și modulul de forfecare și se lărgește domeniul de tranziție sticloasă.

În polimeri puternic reticulați, domeniul de tranziții sticloase dispare [132].

Punțile de reticulare determină micșorarea distanței între catenele alăturate, și astfel se reduce volumul liber și în consecință crește valoarea lui T_v.

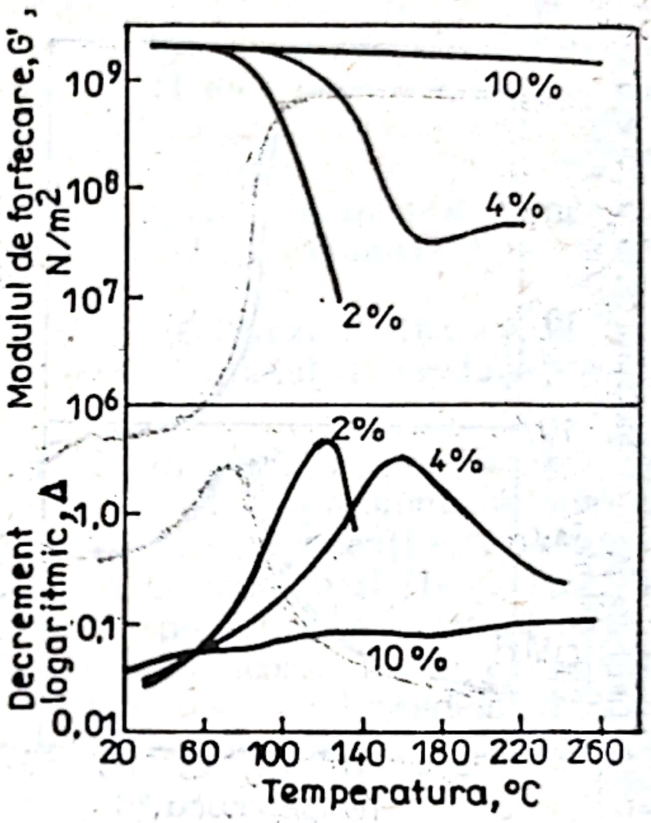


Fig. 15.27. Variația modulului de forfecare G' și decrementului logaritmic, funcție de temperatură în cazul reticulării rășinii fenol-formaldehidice cu hexametilen diamină în concentrații de 2,4 și 10% [132].

15.3.4.1.2. *Influența amestecului de polimeri, copolimeri bloc și grefați.* Proprietățile mecanice ale amestecurilor de polimeri sînt determinate în primul rînd de compatibilitatea partenerilor în sistem. Cu mici excepții, cînd există concordanță între parametrii de solubilitate, amestecurile de polimeri sînt insolubile unele în altele și formează sisteme bifazice [133—137]. În acest caz, amestecul a doi polimeri este incompatibil și se observă două tranziții sticloase în loc de una.

Dacă doi polimeri sînt complet solubili unul în altul, proprietățile amestecului sînt aditive, asemănătoare unui copolimer de aceeași compoziție. De exemplu un amestec de poli(vinilacetat) și poli(metacrilat) în proporție de 50 : 50 are proprietăți foarte apropiate cu cele ale copolimerului binar pe bază de acetat de vinil și acrilat de metil (fig. 15.28).

Se observă că picul de amortizare pentru amestec și pentru copolimer are loc la 30°C, în timp ce picul pentru poli(metilmetacrilat) apare la aproximativ 15°C, iar pentru poli(acetat de vinil) la aproximativ 45°C.

Scanned with OKEN Scanner

Copolimerii bloc și grefați, în care se dispun secvențe lungi din fiecare homopolimer, sînt de asemenea sisteme bifazice [138—140]. Deci, în copolimerii bloc și grefați apar situații unice în care o singură moleculă se poate găsi simultan în două faze. Rezultă că, în cele două

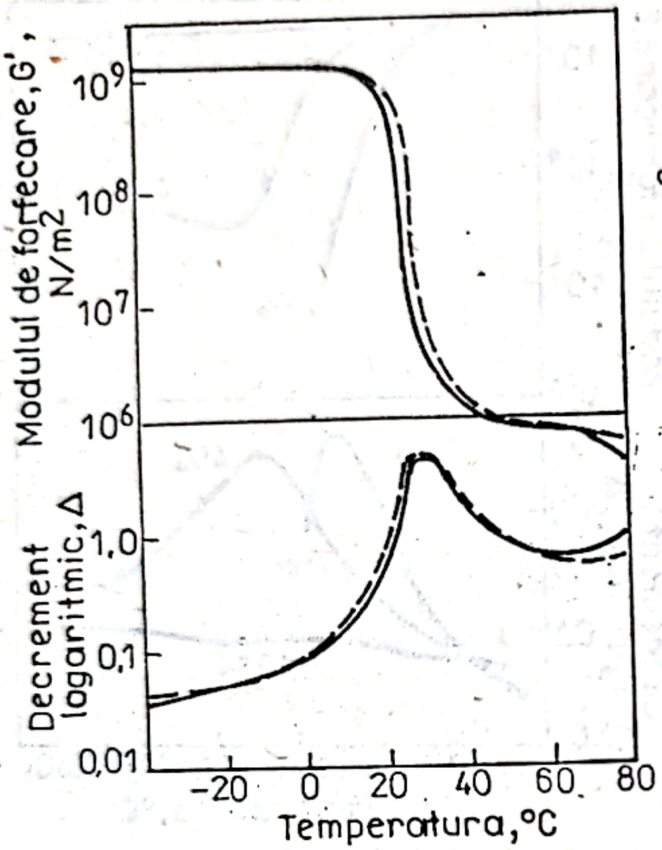


Fig. 15.28. Variația modulului de forfecare, G', și a decrementului logaritmic, Δ funcție de temperatură pentru:
——— amestec de poli(vinil acetat) și poli(metacrilat); ------- copolimer pe bază de vinil acetat și metilacrilat.

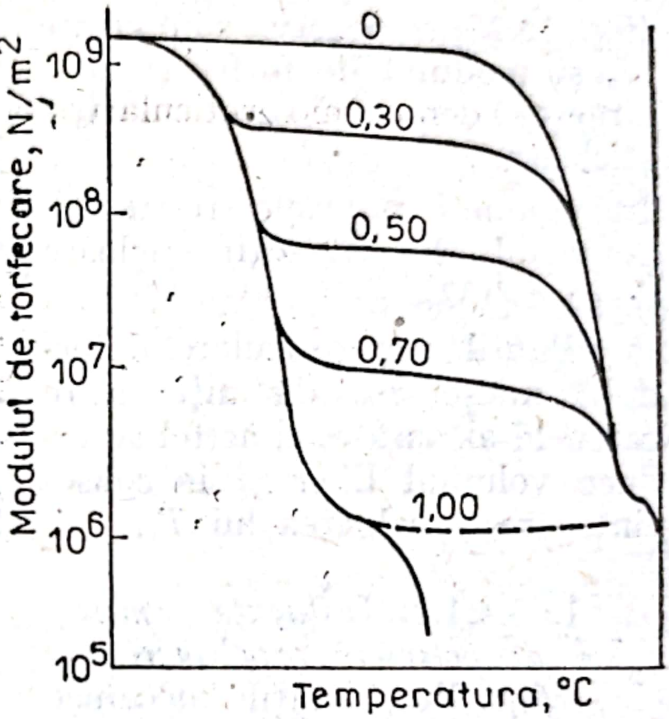


Fig. 15.29. Variația modulului de forfecare funcție de temperatură și de raportul componenților într-un amestec binar și un bloccopolimer. Numerele indică fracția de volum a componentului cu T_v mai mic.

faze există două tranziții sticloase în loc de una și în consecință răspunsuri diferite la solicitări mecanice.

În fig. 15.29 se prezintă curbele de variație ale modulului, funcție de temperatură și raportul celor doi componenți în amestec și în copolimerul bloc.

Valoarea modulului în regiunea de platou între două temperaturi ale tranziției, depinde de raportul componenților în cele două faze, din care una tinde să fie continuă (dominantă) și alta este dispersată [141, 142].

Copolimerii, funcție de compoziție, raportul cromonomerilor și modul lor de distribuție în catenă, determină o modificare pronunțată

a temperaturii de tranziție sticloasă și în consecință a proprietăților mecanice și fizice. Copolimerii au o structură heterogenă, care, în cele mai numeroase cazuri rezultă din faptul că de exemplu la o copolimerizare binară, primele cantități de polimer vor fi bogate în monomerul cel mai reactiv, iar la sfîrșitul procesului se obține de fapt un copolimer care nu mai conține decît puține fracțiuni din comonomerul mai reactiv, sau rezultă chiar homopolimerul celui de-al doilea comonomer. Acest amestec se reflectă într-o distribuție relativ largă a valorilor lui T_v și în tendința instalării fenomenelor de separare în faze [143]. Dacă macromoleculele de diferite compoziții sînt complet solubile una în alta și amestecul este omogen, nu apare nici un fel de extindere a tranziției [144].

Copolimerii ca și plastifianții deplasează tranziția sticloasă a fazei amorfe a polimerilor cristalini și micșorează gradul de cristalinitate și temperatura de topire.

Aprecierea temperaturii de tranziție sticloasă, T_v, se bazează tot pe ideea de volum liber. Gordon și Taylor presupun că într-un copolimer, volumul specific parțial al celor doi componenți este constant și egal cu volumul specific al celor doi homopolimeri [145]. Dacă se admite că în realitate coeficenții de volum specific și temperatură pentru cei doi componenți în stare sticloasă și cauciucoasă rămîn cu aceeași valoare în copolimeri ca și în homopolimeri și sînt independenți de temperatură, se poate scrie că temperatura de tranziție pentru copolimeri este dată de relația:

$$1/T_v = \frac{1}{(w_1 + Bw_2)}\left[\frac{w_1}{T_{v_1}} + \frac{Bw_2}{T_{v_2}}\right] \qquad (15.23)$$

unde w_1 și w_2 sînt fracțiile în greutate ale celor doi monomeri a căror homopolimeri au temperaturile de tranziție T_{v_1} și T_{v_2}, iar B este o constantă foarte aproape de unitate.

15.3.4.1.3. *Influența plastifianților*. Plastifianții sînt substanțe cu masă moleculară mică, oligomeri sau chiar polimeri cu $\overline{GP}$ scăzut. Ei se adaugă polimerilor rigizi, materiale plastice în special, pentru a micșora bariera de potențial prin anihilarea totală sau parțială a legăturilor intercatenare și deplasarea sensibilă a lui T_v sub temperatura camerei. Polimerii rigizi devin plastici în anumite limite de temperatură și pot fi prelucrați în produse finite. Plastifianții trebuie să fie compatibili cu polimerii, adică să se dizolve parțial sau complet în funcție de temperatură în masa acestora. Plastifianții, ca și copolimerii, micșorează în primul rînd, temperaturile de tranziție sticloasă și înlesnesc multiplicarea transformărilor conformaționale. În consecință, apar schimbări esen-

Scanned with OKEN Scanner

țiale în răspunsurile la solicitări în diferite condiții. În fig. 15.30 se prezintă variația modulului de forfecare funcție de temperatură și diferite concentrații în același plastifiant sau în funcție de compoziția diferită a unui copolimer.

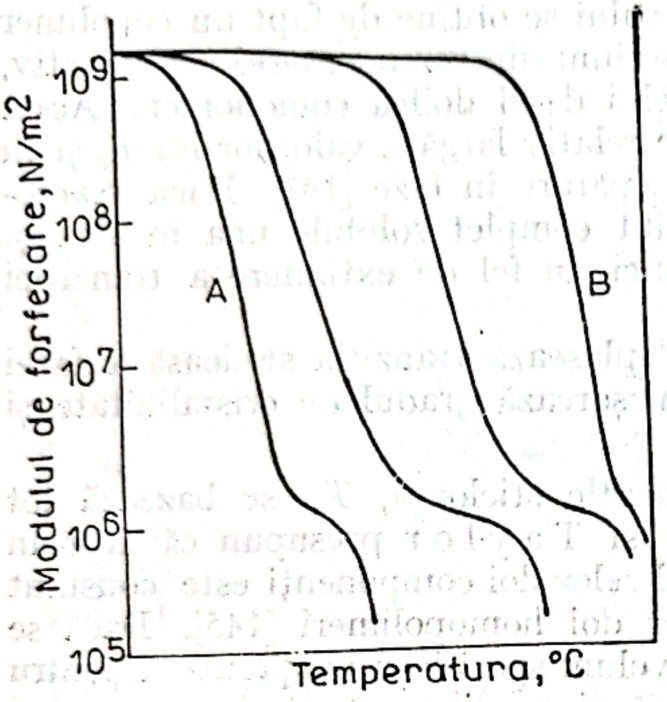


Fig. 15.30. Efectul plastifierii sau copolimerizării asupra curbelor modul de forfecare — temperatură. Curbele corespund la diferite concentrații de plastifiant sau compoziții de copolimer:
B — homopolimer neplastifiat; *A* — un al doilea homopolimer sau homopolimerul *A* plastifiat.

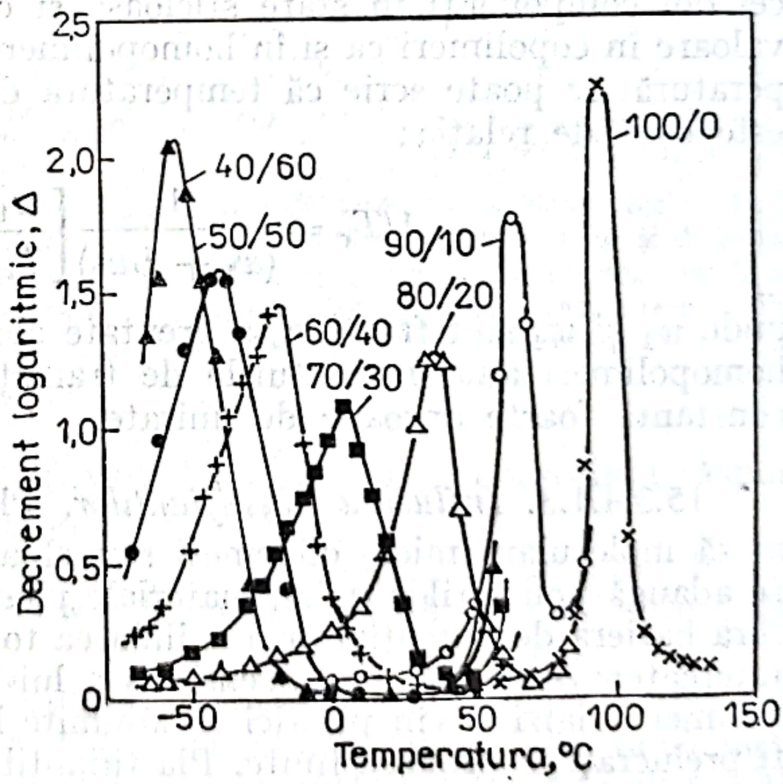


Fig. 15.31. Variația decrementului logaritmic funcție de temperatură a poli(clorurii de vinil) plastifiate cu diferite cantități de dietil hexil ftalat [146].

În fig. 15.31 se prezintă modificările decrementului logaritmic și a tranzițiilor sticloase în cazul poli(clorurii de vinil) în funcție de cantitatea de dietil hexilftalat, utilizat ca plastifiant.

Scanned with OKEN Scanner

Plastifianții extind picul factorului de pierderi, iar gradul de extindere depinde de natura interacțiunilor dintre polimer și plastifiant. Dacă plastifiantul are o solubilitate limitată în polimer, se observă o extindere a vîrfului curbei factorului de pierderi și aceasta cu atît mai mult cu cît, plastifiantul devine un solvent mai slab (fig. 15.32).

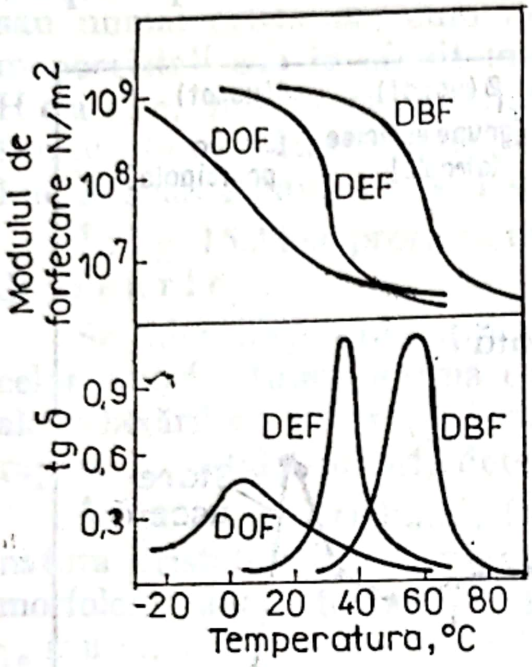


Fig. 15.32. Variația modulului de forfecare și a factorului de pierderi, funcție de temperatură, pentru PVC plastifiat cu dietil ftalat (DEF), dibutil ftalat (DBF) și *n*-dioctil ftalat (DOF).

Dietilftalatul este un solvent relativ bun, dibutilftalatul — slab și dioctilftalatul este un solvent foarte slab [131].

Influența diluanților asupra deplasării tranzițiilor se observă și din modificarea modulului de pierderi a poli(β-hidroxietilmetacrilatului) la plastifierea cu dietilenglicol [147] (fig. 15.33).

În acest caz, tranziția secundară apropiată de T_v este datorită mișcării grupelor laterale esterice, în timp ce tranzițiile secundare la temperaturi scăzute apar ca urmare a mișcărilor grupei —CH_2—CH_2—OH. Datorită folosirii plastifiantului, tranziția provocată de grupa esterică dispare, asociindu-se tranziției principale T_v. Alte tranziții secundare datorită grupei —OH își reduc intensitatea și apare un nou pic extins, caracteristic în primul rînd plastifiantului.

Efectul principal al adăugării plastifianților în polimerii amorfi, așa cum s-a mai spus, constă în micșorarea uneori drastică a temperaturii de tranziție sticloasă și în consecință, a tuturor proprietăților mecanice.

Există însă și unii compuși organici micromoleculari care provoacă rigidizarea polimerilor sub temperatura de tranziție sticloasă a acestora și, în consecință, creșterea modulului. Astfel de substanțe au fost numite

Scanned with OKEN Scanner

antiplastifianți și în general, se caracterizează prin faptul că, au o structură cu cicluri aromatice sau alifatice, care rigidizează compușii macromoleculari.

În același timp, cu excepția poli(clorurii de vinil), polimerii susceptibili de antiplastifiere, conțin cicluri aromatice în catena principală.

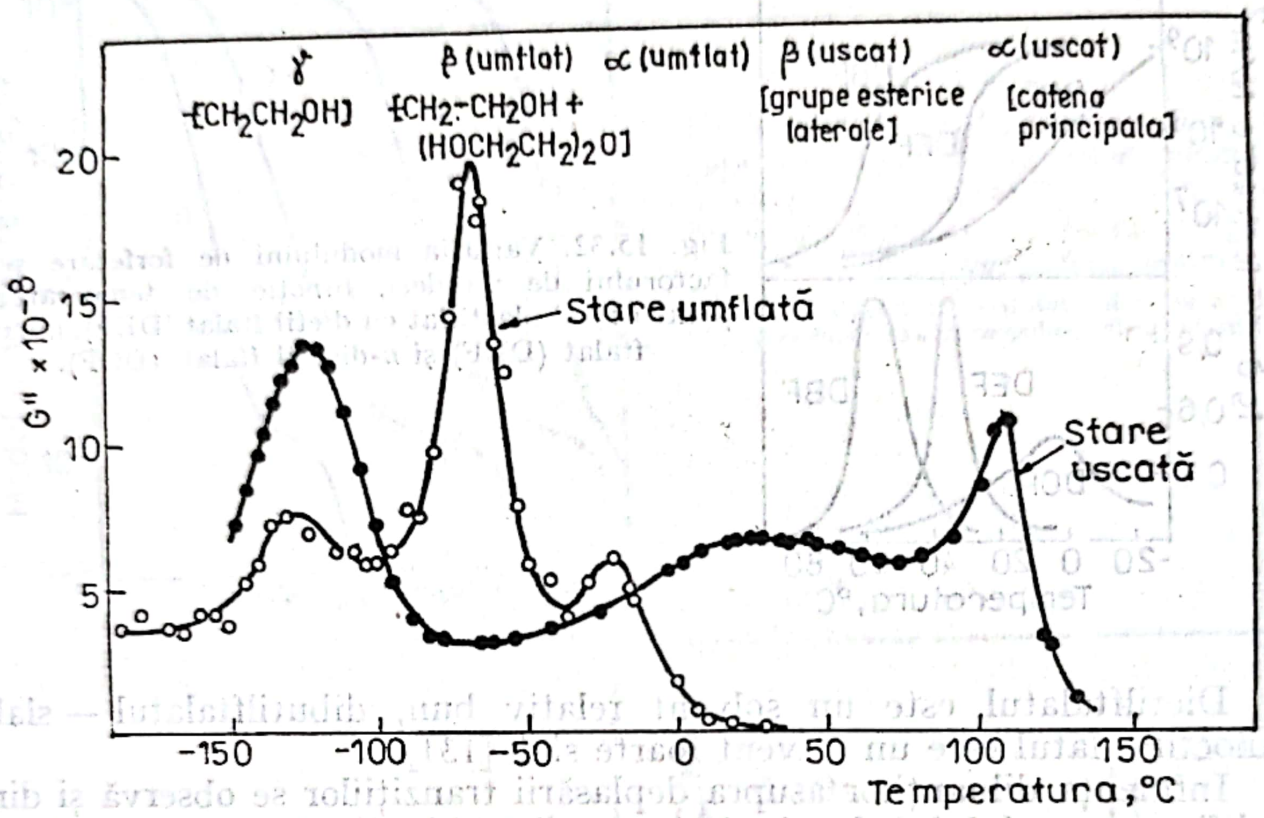


Fig. 15.33. Variația modulului de pierderi funcție de temperatură și de plastifiant la frecvențe între 1 și 4,4 Hz, pentru poli(β-hidroxietil metacrilat): ● — polimer pur; O — polimer plastifiat cu dietilen glicol (fracția de volum 0,556). [147]

Rezultă probabil o interacțiune puternică între ciclurile aromatice ale antiplastifiantului și cele ale polimerului, care se reflectă în creșterea gradului de împachetare a moleculelor și în descreșterea locală a mobilității catenelor. Efectul practic al antiplastifianților apare în fenomenele de curgere ale materialelor plastice, fenomene care pot fi controlate [110, 148, 149].

Este edificator în acest sens, efectul de antiplastifiere a poli(carbonatului de bisfenol A) cu bi- și trifenil clorurat, care la temperatura camerei și la temperaturi scăzute arată faptul că tensiunea de curgere crește cu concentrația antiplastifiantului și în raport constant cu modulul, ca rezultat al atenuării relaxărilor la temperaturi scăzute [150].

Scanned with OKEN Scanner

15.3.4.2. Tranziții de relaxare în polimerii cristalini

Tranzițiile de relaxare în polimerii cristalini sau cristalin amorfi sînt mai dificil de interpretat. Pentru examinarea relaxărilor vîscoelastice în polimerii cristalini se admit modele bifazice — cristalin — amorfe sau numai cristaline, cum ar fi lamelele de polietilenă sub formă de monocristali sau în sfîrșit modelele complexe, cum ar fi cel propus de H e a r l e, în care catenele se găsesc dispuse în domenii amorfe, micele franjurate modificate, domenii cristaline cu defecte, domenii paracristaline lamelar franjurate, sau sub formă de fibrile imperfecte [151].

În fig. 15.34 se prezintă modelul complex a structurii bifazice propus de H e a r l e.

Se identifică tranzițiile corespunzătoare domeniilor cristaline și celor amorfe, ținînd seama de amploarea proceselor de pierderi (limitări ale relaxărilor), iar în polimerii cristalini și cei bifazici, în funcție de raportul cristalin-amorf, determinat prin diferite metode fizice.

În polimerii cristalini, funcție în primul rînd de structura chimică, natura cristalizării, complexitatea organizării catenelor în cristalite și morfologia agregatelor, apar relaxări mecanice de tip α, β, γ, α_a, α_c, α', γ_a sau γ_c.

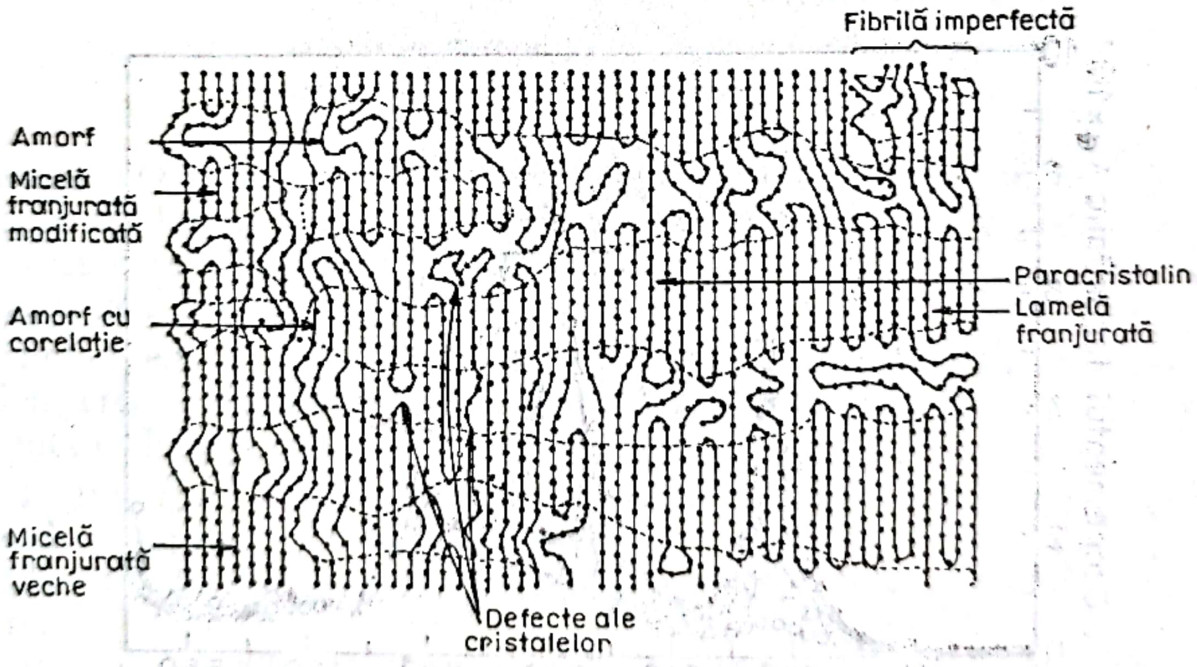


Fig. 15.34. Tipuri de ordine și dezordine în structura supramoleculară a polimerilor orientați.

În fig. 15.35 se prezintă variația decrementului logaritmic funcție de temperatură pentru trei tranziții (α, β, γ) în poli(tetrafluoretilenă) (PTFE) în funcție de gradul de cristalinitate [152].

Scanned with OKEN Scanner

Temperaturile de relaxare descresc cu creșterea cristalinității. Relaxarea β se amplifică, în timp ce relaxarea α descrește cu creșterea cristalinității, fiind atribuită domeniilor amorfe.

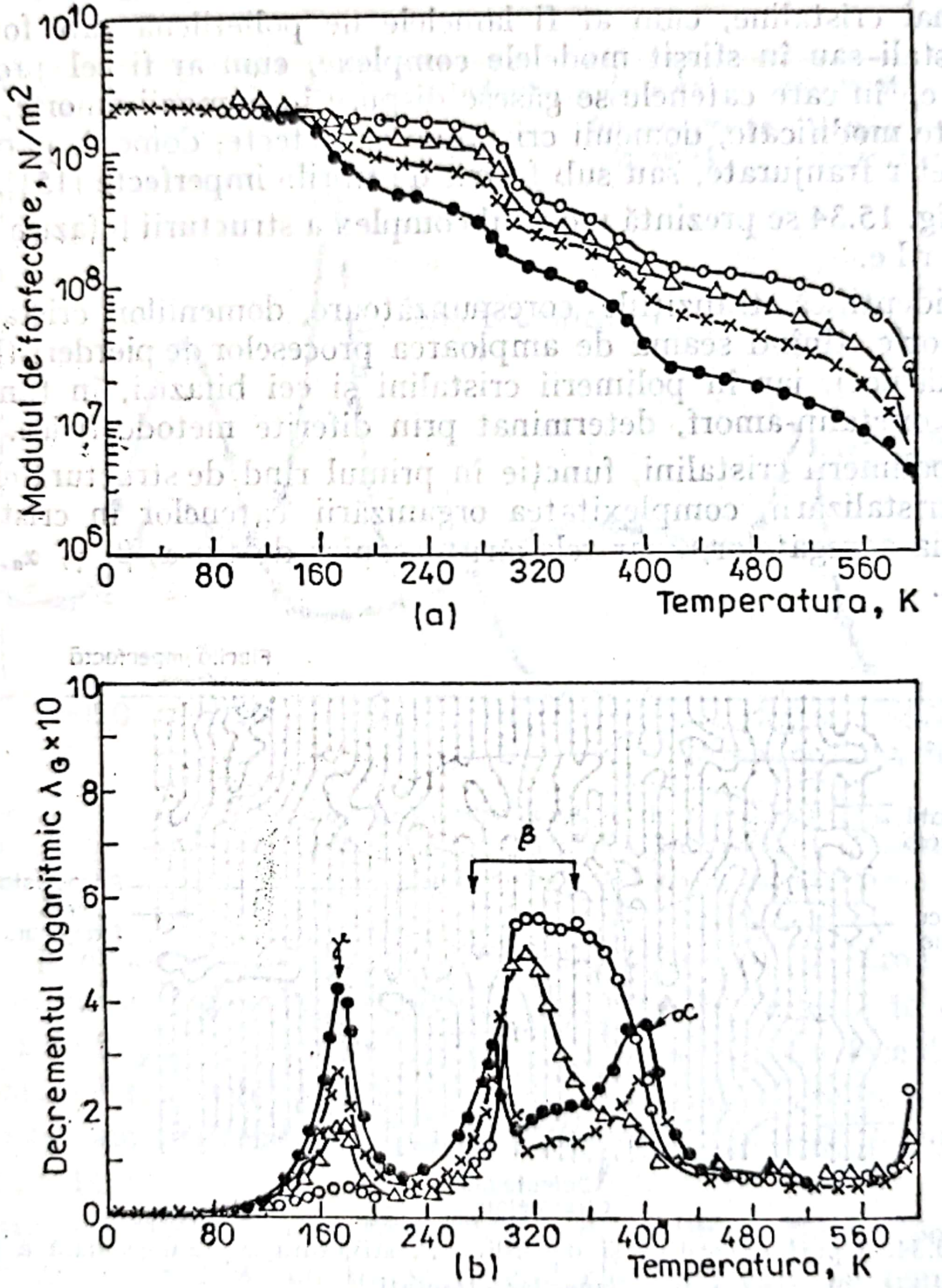


Fig. 15.35. Dependența de temperatură a modulului de forfecare (*a*) și a decrementului logaritmic (*b*) la frecvența de aproximativ 1 Hz, pentru PTFE de diferite cristalinități:
0 — 92%; Δ — 76%; x — 64%; ● — 48 %.

Scanned with OKEN Scanner

Efectul cristalinității asupra relaxării α în PTFE este mult mai evident și mai complex decît în cazul relaxării γ (fig. 15.36).

Înălțimea picului de relaxare descrește cu ridicarea cristalinității, picul se lărgește, devine puternic asimetric și se deplasează la temperaturi

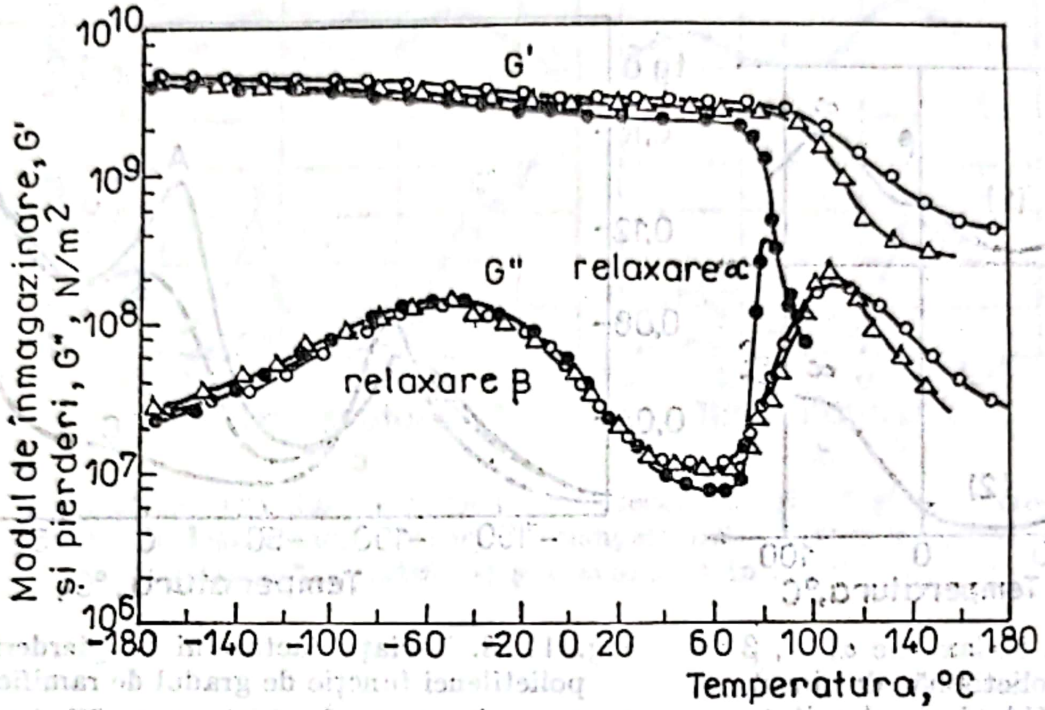


Fig. 15.36. Variația modulului de înmagazinare G' și modulului de pierderi G'' funcție de temperatură [152].

mai mari. O astfel de diferențiere sugerează nu numai faptul că relaxarea α are loc în regiunile amorfe ale polimerului, dar și prezența unor cristalite care atenuează sensibil mobilitatea catenelor și în consecință, desfășurarea proceselor de relaxare [153].

Polietilena de înaltă și joasă densitate permite prin comparație, evidențierea modificărilor în manifestarea unor proprietăți reologice, în funcție de gradul de cristalinitate.

În fig. 15.37 sînt marcate trei procese distincte de relaxare pentru polietilenă de înaltă și joasă densitate, iar în fig. 15.38 se observă faptul că relaxarea β este asociată cu relaxarea catenelor în punctele de ramificare.

De reținut că în timp ce relaxările β și γ sînt asemănătoare, relaxarea α este puternic modificată și compusă din două procese α și α' cu energie diferită de activare. Localizarea relaxării α ca un proces în regiunea cristalină, s-a demonstrat prin clorurarea polietilenei, care a condus la diminuarea și ulterior la dispariția picului α, cu creșterea gradului de clorurare [155, 156].

Scanned with OKEN Scanner

La rîndul său, relaxarea γ descreşte în intensitate pe măsură ce creşte gradul de cristalinitate.

Cercetările lui T a k a y a n a g i sugerează că relaxarea γ este asociată cu faza necristalină (în care odată cu creşterea temperaturii ar

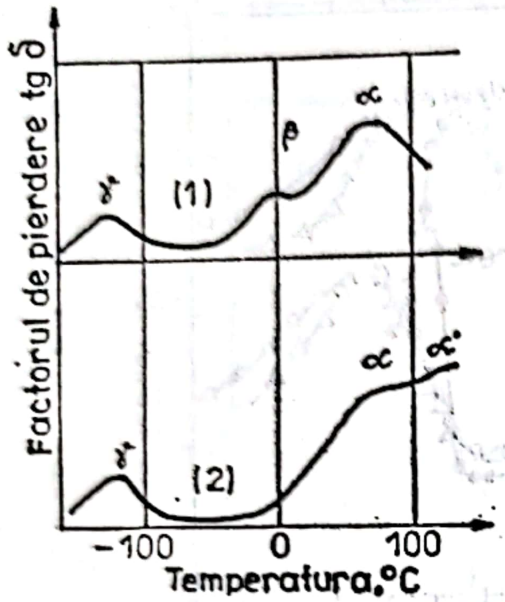


Fig. 15.37. Relaxările α, α', β şi γ la polietilenă de joasă densitate *(1)* şi de densitate înaltă *(2)*.

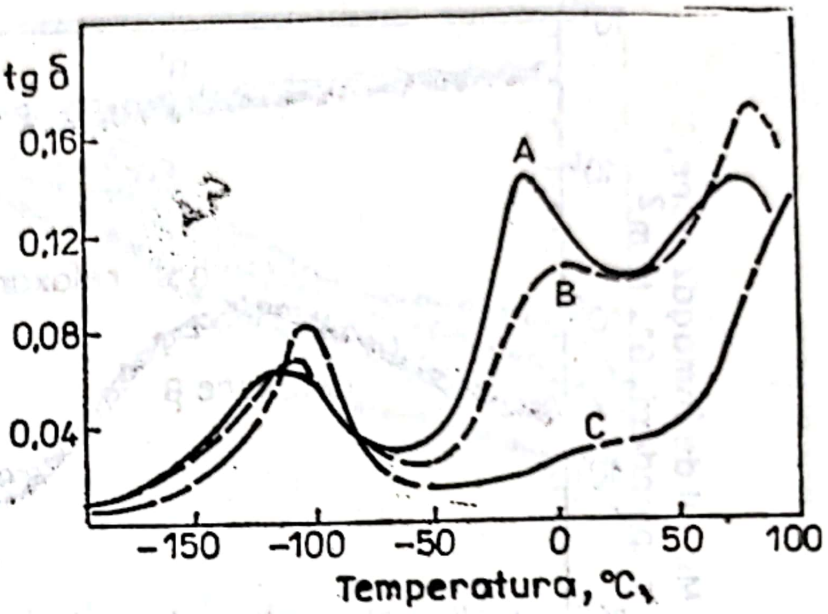


Fig. 15.38. Variaţia factorului de pierderi (tg δ) polietilenei funcţie de gradul de ramificare: *A* — 3,2%; *B* — 1,6%; *C* — 0,1% grupe —CH_3 faţă de grupele >CH_2 [154].

avea loc o răsucire locală a catenelor) şi cu defectele din faza cristalină. El consideră, în acelaşi timp, că relaxarea α apare ca rezultat al mişcării moleculelor în interiorul fazei cristaline; acest tip de relaxare lipseşte în proba vîscoelastică a monocristalului de polietilenă, în care se instalează o mişcare de translaţie a segmentelor de catenă, în lungul axei acesteia în interiorul reţelei cristaline [156, 157].

Manifestarea unor proprietăţi ale polietilenei de densitate ridicată, cristalizate în masă şi soluţie se compară în fig. 15.39 şi 15.40.

Rezultatele prezentate în fig. 15.39 confirmă cercetările lui T a k a y a n a g i.

Domeniile cristaline în polimerii cu structură bifazică modifică panta curbelor de modul deasupra lui T_v ca rezultat a cel puţin două mecanisme [159]: mai întîi, cristalitele acţionează ca punţi de reticulare legînd segmentele mai multor catene împreună, şi în al doilea rînd, cristalitele dispunînd de un modul foarte ridicat în comparaţie cu partea amorfă a domeniului înalt elastic, joacă rolul de umplutură rigidă în

Scanned with OKEN Scanner

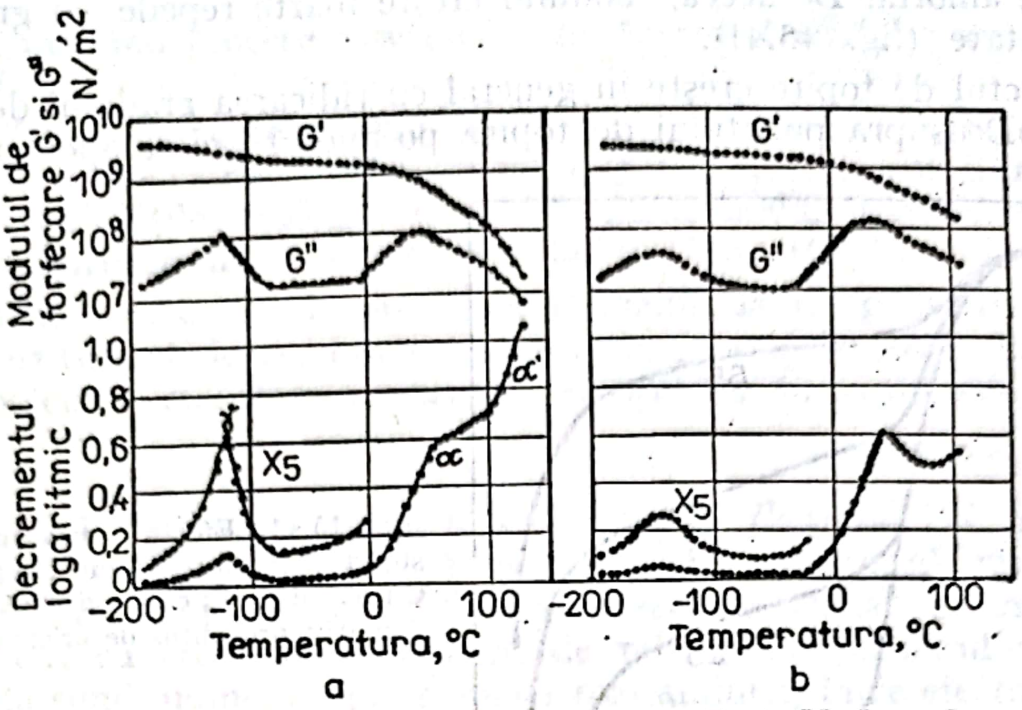


Fig. 15.39. Variația modulelor de forfecare G' și G'' și a decrementului logaritmic, funcție de temperatură, pentru polietilenă cristalizată în masă (*a*) și cristalizată în soluție (*b*).

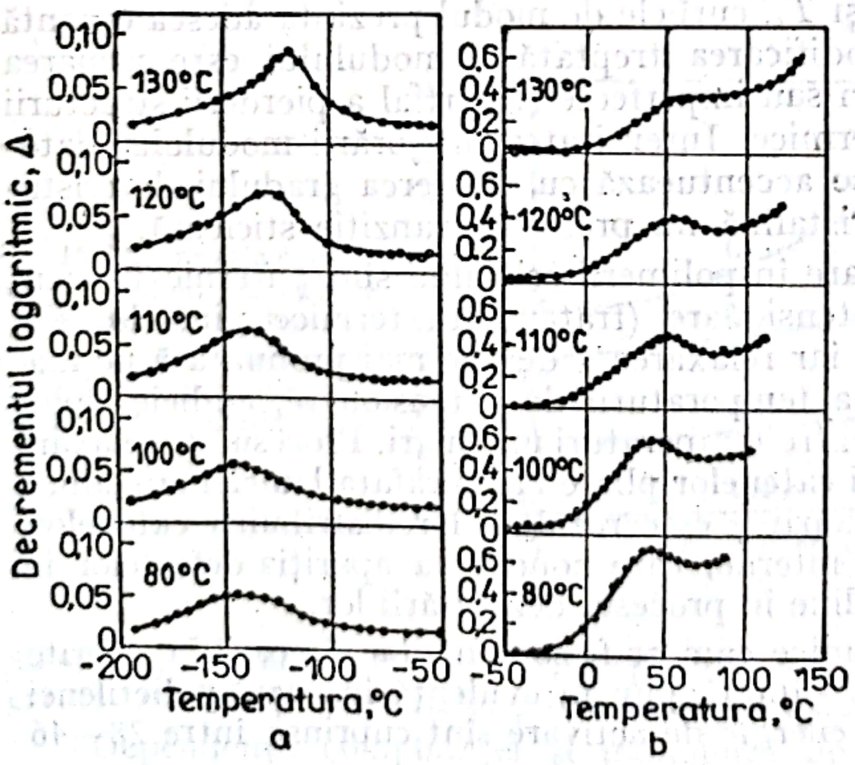


Fig. 15.40. Influența tratamentelor termice (detensionare), asupra tranziției γ(*a*) și tranziției α(*b*) în cazul unui monocristal de polietilenă.

matricea amorfă. De aceea, modulul crește foarte repede cu gradul de cristalinitate (fig. 15.41).

Punctul de topire crește în general cu ridicarea gradului de cristalinitate. Deasupra punctului de topire polimerul are comportări tipice

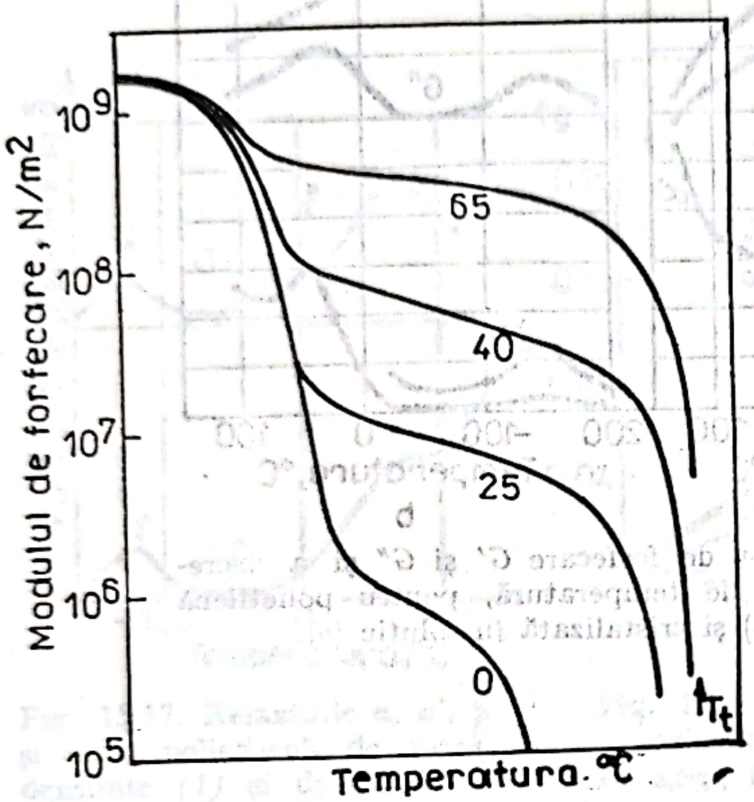


Fig. 15.41. Efectul cristalinității asupra curbelor modul-temperatură. Cifrele de pe curbe indică aproximativ procentul de cristalinitate.

de corp amorf. Între T_v și T_t, curbele de modul prezintă adesea o pantă negativă apreciabilă. Modificarea treptată a modulului este urmarea topirii unor cristalite mici sau imperfecte și parțial a pierderii structurii ca rezultat al dilatării termice. Intensitatea micșorării modulului datorită tranziției sticloase, se accentuează cu creșterea gradului de cristalinitate, deoarece faza cristalină nu prezintă tranziție sticloasă.

Fenomenele de relaxare în polimerii cristalini sînt puternic influențate de procesele de detensionare (tratamente termice pînă la T_t). Astfel, relaxarea α scade, iar relaxarea γ devine mai pronunțată pe măsura creșterii progresive a temperaturii de detensionare, ambele tipuri de procese deplasîndu-se către temperaturi mai mari. Procesul de relaxare α este atribuit reorientării catenelor pliate la suprafața lamelei cristaline, în timp ce creșterea relaxării γ este rezultatul redistribuirii catenelor, sub influența tensiunilor interne, care conduc la apariția defectelor în interiorul regiunilor cristaline în procesul dezvoltării lor.

Unele proprietăți chimice cum ar fi complianța vîscoasă la diferite frecvențe în intervalul 60—100°C, pun în evidență în cazul polietilenei picuri α', α_c, α_a, ale căror energie de activare sînt cuprinse între 28—46

Scanned with OKEN Scanner

kcal/mol, marcînd procese care au loc în domeniul cristalin sau cristalin-amorf.

Modificarea structurii prin ramificare — grefare — copolimerizare sau reticulare are ca rezultat modificarea vîscozității interne și în consecință a proprietăților reologice (fluaj, relaxare, modul etc.), cu reorganizarea structurii cristaline sau paracristaline [160—168].

Relaxările mecanice în domeniile cristaline la temperaturi ridicate ca și tranzițiile sticloase, implică segmente de mișcare mult mai mari și în consecință, mecanisme mult mai complicate în explicarea acestor fenomene [169].

15.3.4.2.1. *Influența cristalinității asupra fluajului și relaxării tensiunilor.* Cristalinitatea — ca fază distinctă — determină micșorarea complianței de fluaj, vitezei de fluaj și vitezei de relaxare a tensiunilor, concomitent cu creșterea modulului de relaxare a tensiunilor. Apare o anumită similitudine, despre care s-a mai amintit, între efectul cristalinității și reticulării asupra unor proprietăți reologice [170, 171].

Influența cristalinității asupra fluajului și relaxării tensiunilor se prezintă schematic în fig. 15.42 și 15.43.

Chiar la cantități mici de cristalite se observă o descreștere rapidă a fluajului și relaxării tensiunilor, fără a determina o creștere semnificativă a modulului [172]. Polimerii care conțin mai puțin de 15—20% cristalinitate se comportă asemănător cauciucurilor reticulate [173]. La peste

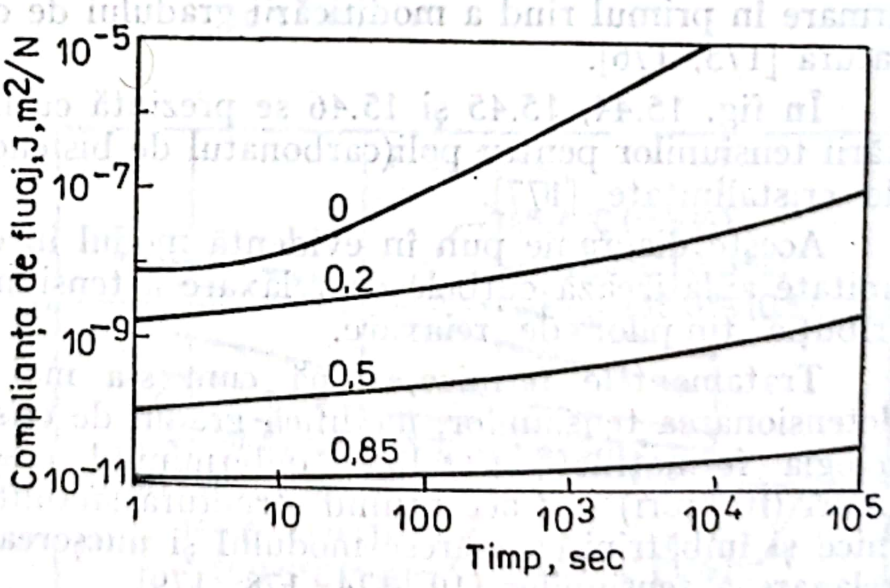


Fig. 15.42. Variația complianței de fluaj funcție de gradul de cristalinitate deasupra lui T_v. Cifrele de pe curbe indică gradul aproximativ de cristalinitate.

40—50% cristalinitate, cristalitele pot deveni o fază continuă, modulul crește sensibil și este foarte puțin influențat de timp.

Dependența complianței și modulului de relaxare a tensiunilor, de temperatură și gradul de cristalinitate al polimerilor deasupra lui T_v

Scanned with OKEN Scanner

este mai mare decît în cazul polimerilor reticulați, iar în regiunea tranziției sticloase, dependența de temperatură este mai mică în comparație cu polimerii amorfi.

Distribuția timpilor de relaxare sau de întîrziere este mult mai largă pentru polimerii cristalini decît pentru cei amorfi. În cazul polimerilor

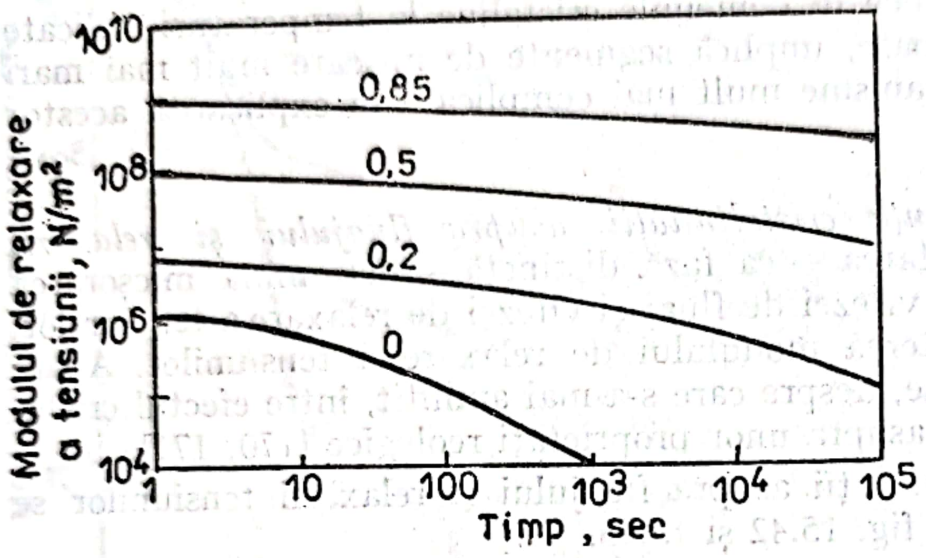


Fig. 15.43. Variația modulului de relaxare a tensiunilor funcție de gradul de cristalinitate. Cifrele de pe curbe indică gradul aproximativ de cristalinitate.

cristalini la durate mari, principiul lui Boltzmann al suprapunerii efectelor adesea nu se menține, datorită probabil recristalizării sau altor schimburi în structura supramoleculară [174]. Principiul suprapunerii timp-temperatură (*WLF*) în general, nu se aplică polimerilor cristalini, urmare în primul rînd a modificării gradului de cristalinitate cu temperatura [175, 176].

În fig. 15.44, 15.45 și 15.46 se prezintă curbele de variație a relaxării tensiunilor pentru poli(carbonatul de bisfenol A) funcție de gradul de cristalinitate [177].

Aceste diagrame pun în evidență modul în care, gradul de cristalinitate aplatizează curbele de relaxare a tensiunilor, adică lărgesc distribuția timpilor de relaxare.

Tratamentele termice, după cum s-a mai menționat, provoacă detensionarea tensiunilor, modifică gradul de cristalinitate, dar și morfologia formațiilor cristaline, determinînd creșterea distanței între pliuri (franjuri) sau accentuînd structura sferulitică. Tratamentele termice și îmbătrînirea măresc modulul și micșorează vitezele de fluaj și relaxare a tensiunilor [19, 174, 178, 179].

Procesele de întindere, determinînd orientarea catenelor în direcția solicitării, favorizează cristalizarea și provoacă relaxarea rapidă a tensiunilor sau alungirea rapidă a probelor în cazul încercării la fluaj [180].

Scanned with OKEN Scanner

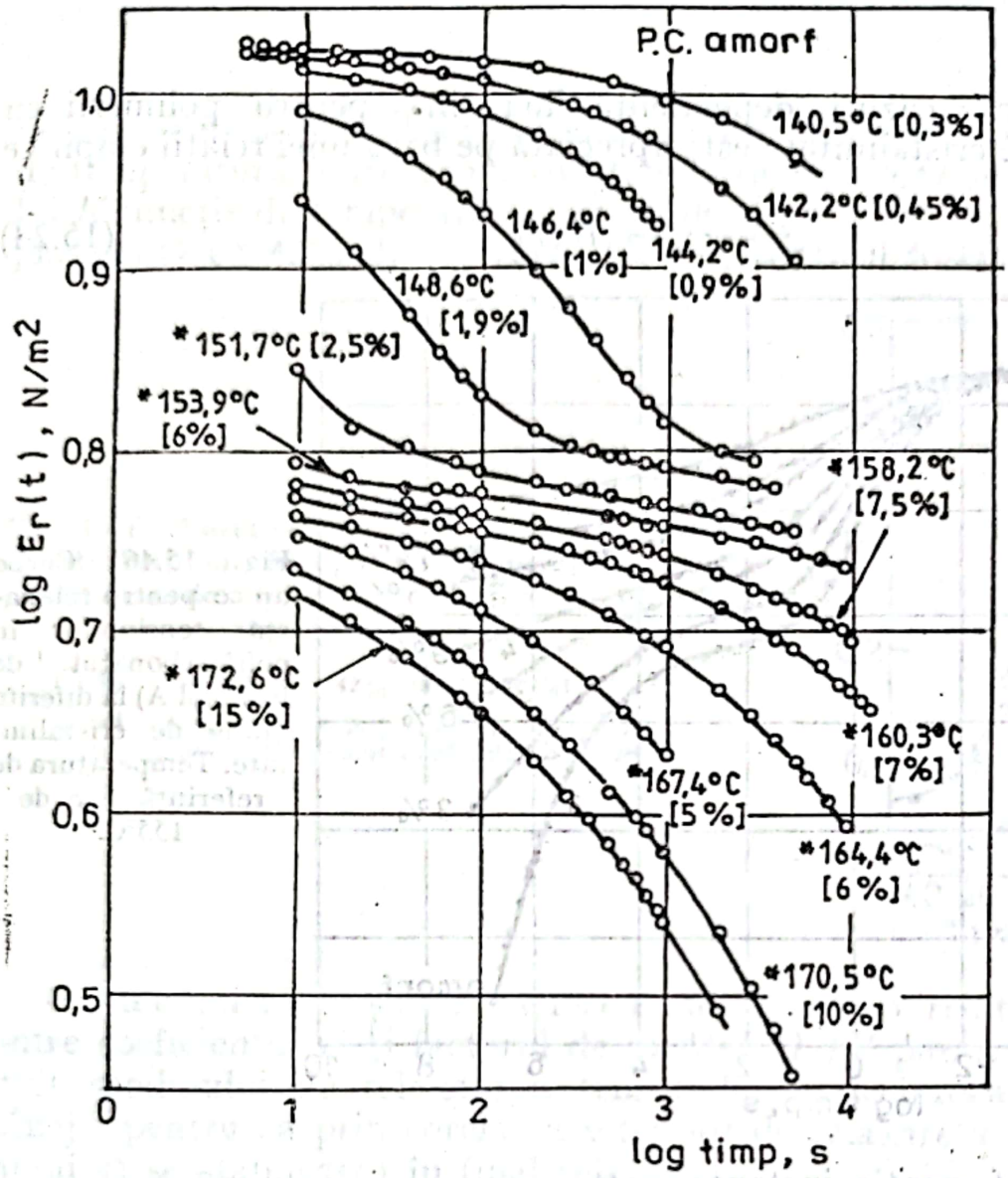


Fig. 15.44. Curbe de variație a relaxării tensiunilor pentru poli(carbonatul de bisfenol A) funcție de temperatură. În paranteze s-a notat deformația maximă utilizată la încercări.

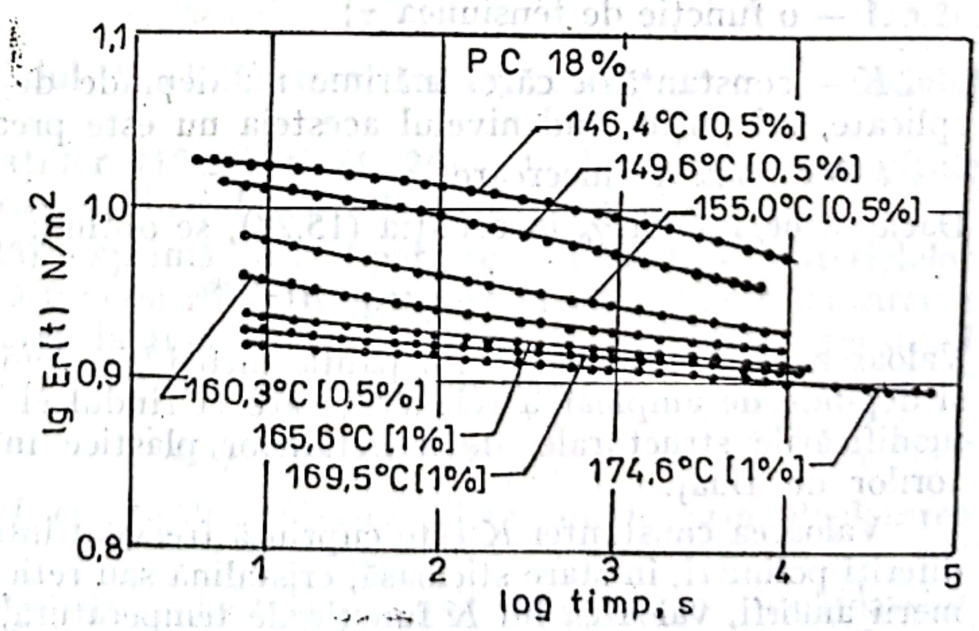


Fig. 15.45. Variația curbelor de relaxare a tensiunilor pentru poli(carbonatul de bisfenol A) funcție de temperaturile indicate. Gradul de cristalinitate al polimerului este de 18%.

Scanned with OKEN Scanner

În numeroase cazuri, dependența fluaj-timp pentru polimerii cu diferite grade de cristalinitate este apreciată pe baza unei relații empirice de forma:

$$\gamma - \gamma_0 = A(\tau)\, t^k \qquad (15.24)$$

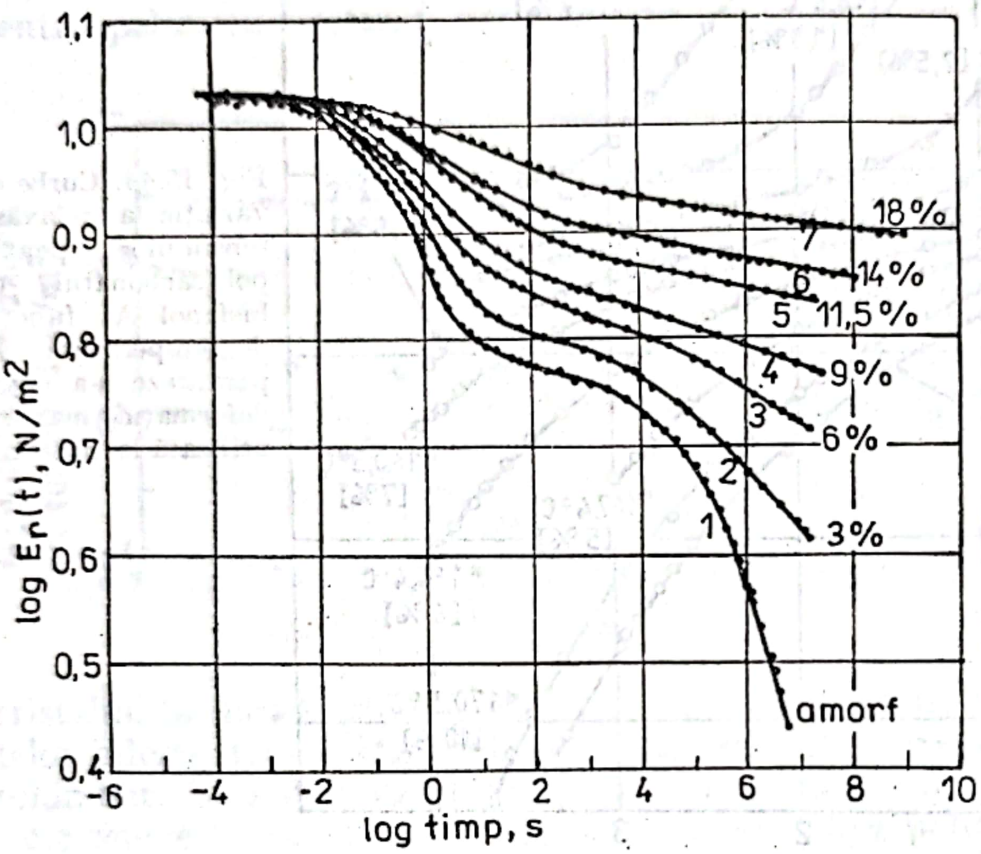


Fig. 15.46. Curbe unice pentru relaxarea tensiunilor în poli(carbonatul de bisfenol A) la diferite grade de cristalinitate. Temperatura de referință este de 155°C.

unde γ_0 este deformația instantanee;

A — o funcție de tensiunea τ;

K — constantă a cărei mărime nu depinde de mărimea tensiunii aplicate, cel puțin cînd nivelul acesteia nu este prea mare;

t — durata de încercare.

Dacă se neglijează γ_0 în ecuația (15.24), se obține:

$$\gamma = A(\tau)\, t^k \qquad (15.25)$$

Valoarea lui K se deduce din panta curbei log. deformație — log. timp și depinde de amploarea relaxării, care la rîndul ei este influențată de modificările structurale ale materialelor plastice în perioada măsurătorilor de fluaj.

Valoarea constantei K este cuprinsă frecvent între 0,05—0,3 pentru diferiți polimeri, în stare sticloasă, cristalină sau reticulată. Pentru polimerii amorfi, valoarea lui K funcție de temperatură, atinge un maxim

la T_v, asemănător atingerii unui maxim a factorului de pierderi funcție de temperatură la frecvență constantă. În fig. 15.47 se prezintă variația lui K funcție de temperatură, pentru două probe de poli(clorură de vinil) plastifiată cu 42% dioctil ftalat și 38% tricrezil fosfat [47, 181].

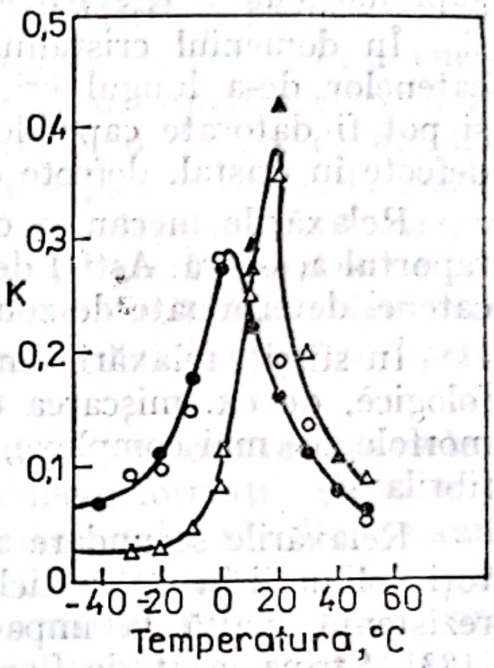


Fig. 15.47. Variația valorilor exponentului de timp K al fluajului, funcție de temperatură pentru poli(clorura de vinil), care conține diferite cantități de plastifiant:

○ ● – 58% PVC – 42% dioctil ftalat;

▽ ◀ – 62% PVC – 38% tricrezil fosfat. PVC.

Semnele pline s-au calculat după relația (15.26).

Buchdahl și Nielsen au dedus o relație aproximativă între coeficientul K și factorul de pierderi G''/G' pornindu-se de la relațiile modulului de relaxare a tensiunilor și reciproca complianței de fluaj , pentru ca prin corelarea vitezelor de relaxare a tensiunii și fluajului să se stabilească în final relația:

$$G''/G' = (\pi/2)\, K \qquad (15.26)$$

unde: G' este modulul de elasticitate (înmagazinare) și G'' — modulul de pierderi.

Folosirea ecuațiilor (15.24) și (15.26) este limitată de condițiile stricte de determinare a fluajului și relaxării tensiunilor.

Ecuația (15.25) exprimă o comportare neliniară a materialelor plastice numai dacă funcția $A(\tau)$ este proporțional constantă, cu sarcina utilizată la încercarea la fluaj [182]. Dependența neliniară a tensiunii de fluaj este cel mai bine reprezentată prin relația:

$$A(\tau) = A_0 \sin h\alpha\tau \qquad (15.27)$$

unde A_0 și α sînt constante empirice (determinate prin deplasarea curbei) [150].

Rezultă că tranzițiile de relaxare pot fi datorate următoarelor cauze: în domeniul amorf, mișcării de oscilație și rotație a grupelor de

Scanned with OKEN Scanner

atomi în substituienți și a substituienților de-a lungul catenelor, sau mișcării segmentelor de catenă sau a catenei în întregime.

Aceste mișcări, ale grupelor laterale, ale segmentelor de catenă sau catenelor, provoacă defecte în gradul de împachetare sau în structura supramoleculară a stării amorfe sau cristaline.

În domeniul cristalin, relaxările pot fi determinate de mișcarea catenelor de-a lungul cristalitelor — depinzînd de grosimea lamelelor și pot fi datorate capetelor de catenă sau altor cauze care conduc la defecte în cristal, defecte care favorizează mișcarea catenelor.

Relaxările mecanice care au loc în sistemele bifazice, depind de raportul acestora. Astfel de relaxări implică mișcări restrictive în lungul catenei determinate de zonele cristaline.

În sfîrșit, relaxările mecanice pot fi determinate și de detalii morfologice, de ex. mișcarea catenelor pliate sau mișcarea unor elemente morfologice mai complexe, cum ar fi forfecarea interlamelară sau interfibrilară.

Relaxările secundare au o deosebită importanță practică, deoarece toți polimerii în stare sticloasă, cu o flexibilitate pronunțată și deci cu rezistență înaltă la impact, prezintă tranziții secundare importante [183]. Strîns legat de flexibilitate și de rezistența ridicată la impact, apare o pronunțată sensibilitate a materialelor plastice față de crestături și zgîrieturi. Astfel, în polimerii foarte friabili, crestăturile și zgîrieturile acționează drept concentratori de tensiuni care provoacă o descreștere rapidă a rezistenței. Practicianul dorește să lucreze cu materiale plastice care își mențin cea mai mare parte a proprietăților mecanice, atunci cînd sînt zgîriate sau tăiate. De aceea, se recomandă și se caută în exploatare materiale plastice puțin sau deloc sensibile la degradări accidentale. Există materiale plastice care prezintă o sensibilitate scăzută la zgîrieturi și crestături, și s-a observat că unele tipuri de tranziții secundare, micșorează sensibilitatea acestor materiale față de astfel de defecte. Creșterea factorului de amortizare (tg δ) datorită acestor tranziții, poate fi utilă în reducerea amplitudinilor de rezonanță a vibrațiilor.

Numai cîteva tipuri de tranziții secundare sticloase măresc ductilitatea și rezistența la impact, chiar dacă tranziția secundară apare mult sub temperatura de încercare. Tranzițiile secundare provocate de catenele laterale, sînt mult mai puțin importante decît cele datorate mișcărilor în catena de bază, mișcări care măresc ductilitatea și rezistența la impact [184]. În mod deosebit, materialele plastice care răspund unor asemenea exigențe sînt policarbonații, derivații de celuloză, polisulfonele, nylonul, rășinile epoxidice, polietilentereftalatul și policlorura de vinil.

Scanned with OKEN Scanner

15.4. COMPORTAREA VÎSCOELASTICĂ NELINIARĂ

La solicitări de scurtă durată și valori scăzute, în general, se respectă legile de dependență între tensiune și deformație. S-a arătat că la tensiuni mici, materialele plastice se deformează elastic și revin aproape instantaneu la starea inițială, cu recuperarea aproape completă a energiei de deformare. La creșterea tensiunii peste deformația elastică se suprapune un fluaj sau o deformație care crește cu durata de acțiune a tensiunii. La îndepărtarea sarcinii, materialul plastic revine la starea inițială, pe care o atinge după un anumit timp, deși nu toată energia de deformare este recuperată. La tensiuni mari, materialele plastice pot prezenta fie un răspuns ductil, care presupune flexibilitate, înmuiere și curgere, sau un răspuns fragil (casant), care implică fisurare și rupere. Deformarea în acest caz devine ireversibilă.

În utilizarea practică a materialelor plastice, comportarea vîscoelastică nu corespunde dependenței liniare tensiune-deformații, și în consecință, nu se mai aplică principiul suprapunerii efectelor a lui Boltzmann. Deformații mici sînt considerate acelea în care termenii pătratici în gradienții de deplasare pot fi neglijați. Deformațiile relativ mari, care se întîlnesc în practică, au valori de peste 10% în cazul fibrelor și materialelor plastice sau mai mari de 100% în cazul elastomerilor.

Pînă în prezent nu s-a reușit o reprezentare exhaustivă care să permită înțelegerea fizică a fenomenelor și care să faciliteze o descriere adecvată a unei astfel de comportări. Pe acest teritoriu, există divergențe între teoreticieni și practicieni. Ultimii efectuează încercări la tensiuni finite și folosesc ulterior datele pe care le obțin într-o serie de ecuații empirice care corelează tensiunea, deformația și timpul. Aceste ecuații însă nu reflectă nimic din esența neliniarității proceselor care au loc în asemenea experiențe.

Pe de altă parte, teoreticianul elaborează relații constitutive și caută să explice în ce măsură forma acestor relații este determinată de caracteristicile intrinseci ale polimerului (ex. memoria de scurtă durată, anizotropia materialului, invarianța rotației corpului rigid etc.).

Proprietatea de neliniaritate a materialelor plastice vîscoelastice poate fi abordată și explicată în anumite limite : a) pe baza unor relații empirice; b) pe baza mecanismului molecular care explică vîscoelasticitatea și c) pe baza unei tratări riguros continui, extinzînd descrierea formală a comportării vîscoelastice liniare, la comportarea neliniară a polimerilor.

Scanned with OKEN Scanner

15.4.1. Tratarea empirică a vîscoelasticității neliniare

Se știe că pentru un solid, cu comportare vîscoelastică liniară, fluajul este în întregime descris la o temperatură dată, prin măsurarea răspunsului la o tensiune constantă, într-o perioadă de timp impusă. În cazul solidelor cu vîscoelasticitate neliniară, comportarea materialului plastic la un șir de tensiuni, trebuie reprezentată în detaliu în perioada de timp impusă.

Deoarece principiul suprapunerii efectelor în această ultimă situație nu se mai aplică, este necesar a realiza un program sistematic de încărcare-descărcare. Comportarea pentru orice program de solicitări nu este definită de datele obținute dintr-o singură treaptă de încărcare, care dă o curbă de fluaj sau chiar din două trepte de încărcare și descărcare, care permit obținerea fluajului și relaxării.

În practică se pornește de la determinarea fluajului la tensiunea constantă, corelînd tensiunea, deformația și timpul, condiții în care se obține o suprafață tridimensională (fig. 15.48) [185].

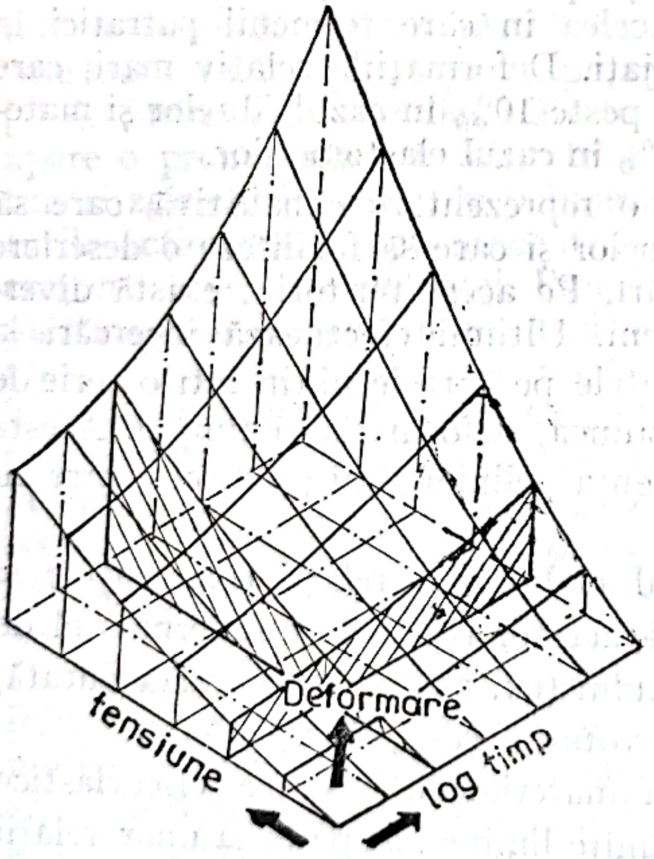


Fig. 15.48. Relația tensiune-deformație, timp, obținută din comportarea la fluaj:

secțiunea de timp constant; curba sincronă tensiune — deformație.

secțiunea de tensiune constantă: curba de fluaj.

Pentru cazuri practice, această suprafață este definită, cu suficientă exactitate, prin combinarea a două tipuri de măsurători, și anume:

a) corelarea tensiunii cu deformația la un timp dat. În fig. 15.48, această corelare este reprezentată prin secțiunea normală la axa logaritm

Scanned with OKEN Scanner

de timp, obținîndu-se astfel curba sincronă tensiune-deformație. Pentru aceasta se efectuează un set de solicitări singulare în trepte la diferite valori ale tensiunii, măsurîndu-se fluajul în fiecare caz după un anumit timp;

b) se obțin cel puțin două curbe de fluaj la diferite nivele de tensiune — într-un domeniu de timp convenabil, la aceeași temperatură la care s-a obținut curba tensiune-deformație.

Rezultatele obținute pentru fluajul polipropilenei în condițiile menționate mai sus, demonstrează modul în care o curbă izocronă tensiune-deformație și două curbe de fluaj pot fi combinate pentru a permite reprezentarea comportării la fluaj (fig. 15.49). Această modalitate de rezolvare a problemei este simplă, iar datele obținute dintr-o singură treaptă de solicitare prezintă serioase limitări, cînd se încearcă utilizarea acestora pentru a prevedea comportarea materialului la încercări mult mai complexe, cum ar fi de exemplu revenirea, care are loc la îndepărtarea sarcinii.

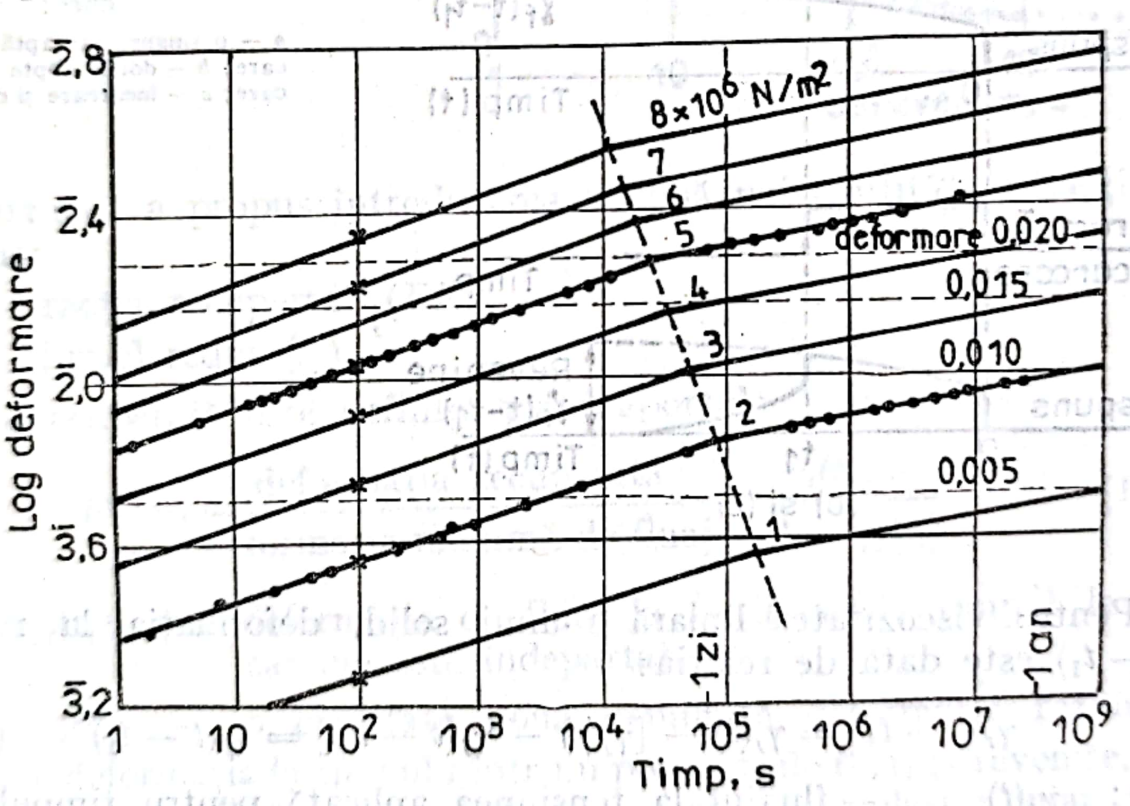


Fig. 15.49. Fluajul de întindere a poli(propilenei) la 60°C. Dependența de tensiune și timp sînt aproximativ separabile și în consecință, curbele de fluaj la eforturi intermediare pot fi interpolate din cunoașterea a două curbe de fluaj (O) și relația izocronă tensiune- deformație (X).

Dacă se consideră fluajul și revenirea în condițiile unui program de solicitări, (fig. 15.50), atunci deformația de revenire sau revenirea la timpul t, $\gamma_r(t - t_1)$ este definită ca diferența între deformația la timpul

t sub permanenta influență a tensiunii inițiale și deformația la timpul t datorată aplicării tensiunii inițiale la timpul zero, după care acesta se îndepărtează la timpul t_1.

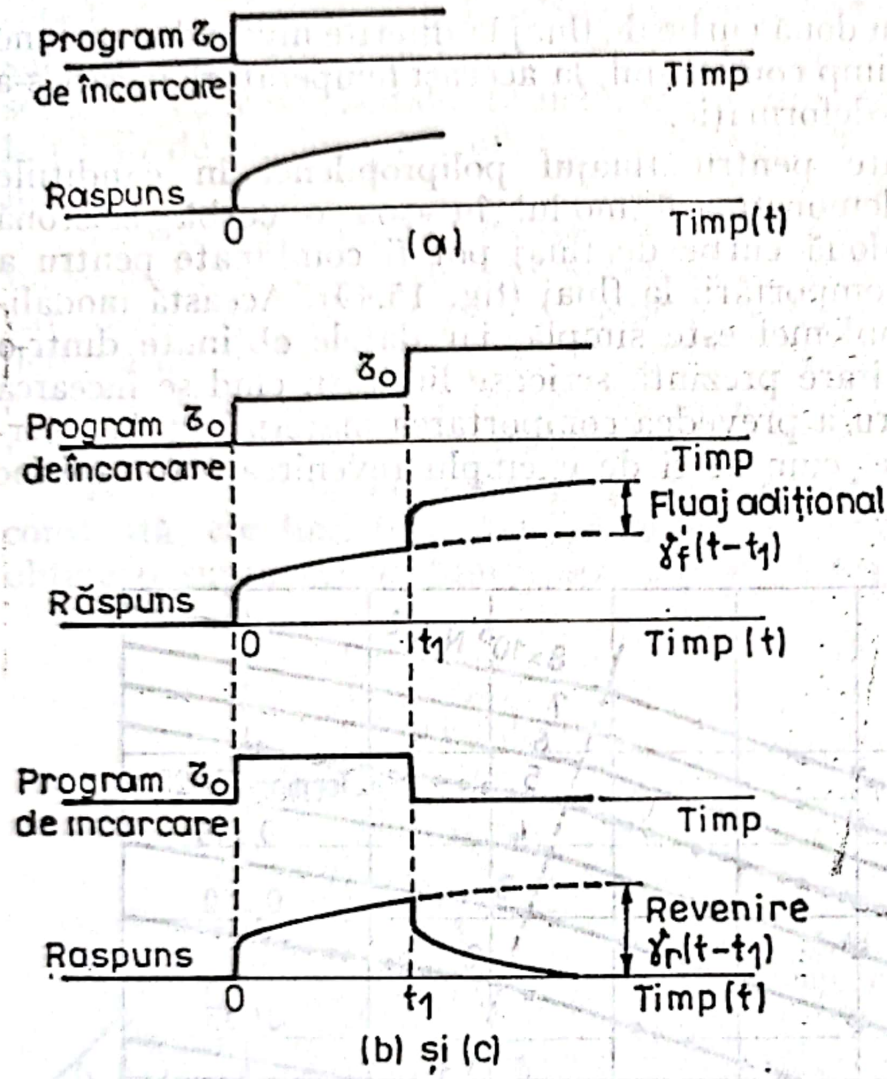


Fig. 15.50. Răspunsul unui solid vîscoelastic la un program de încărcare-descărcare:

a — o singură treaptă de încărcare; *b* — două trepte de încărcare; *c* — încărcare și descărcare.

Pentru vîscozitatea liniară a unui solid, deformația la revenire $\gamma_r(t-t_1)$ este dată de relația:

$$\gamma_r(t-t_1) = \gamma_f(t) - [\gamma_f(t) - \gamma_f(t-t_1)] = \gamma_f(t-t_1) \qquad (15.28)$$

unde: $\gamma_f(t)$ — fluajul la tensiunea aplicată pentru timpul t;

$\gamma_f(t-t_1)$ — fluajul în urma tensiunii aplicate pentru timpul $(t-t_1)$.

Comportarea la revenire a polipropilenei în anumite condiții de solicitare, comparativ cu comportarea calculată pe baza ecuației (15.28) se prezintă în diagrama din fig. 15.51.

În aceste corelații, apar discrepanțe descrise de W a r d în termenii unor funcții mai complexe de memorie, decît cele stipulate de principiul

Scanned with OKEN Scanner

lui Boltzmann al suprapunerii efectelor [186]. Plecînd de la cercetările lui Turner se încearcă o descriere empirică a comportării neliniare a polimerilor solizi [185].

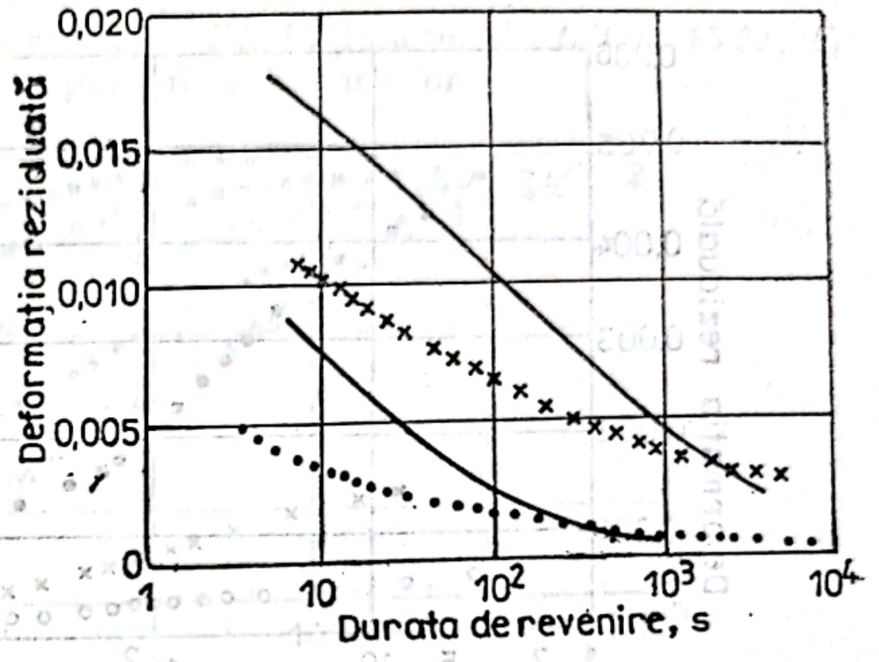


Fig. 15.51. Revenirea din deformație a polipropilenei la 20°C, după fluajul sub o tensiune de $2 \cdot 10^7$ N · m^{-2}.
x — după fluajul la 1000 s; ● — după fluajul pentru 100 s.
Revenirea calculată pentru vîscoelasticitatea liniară.

Turner a propus introducerea a două noi cantități în relațiile de mai sus:

— Fracția recuperată (FR);

— Timpul redus (t_R).

Fracția recuperată este definită prin raportul:

$$FR = \frac{\text{deformația recuperată}}{\text{deformația maximă de fluaj}} = \frac{\gamma_f(t_1) - \gamma'_r(t)}{\gamma_f(t_1)} \qquad (15.29)$$

unde: $\gamma_f(t_1)$ este deformația de fluaj la $t = t_1$ adică timpul la care sarcina este îndepărtată;

$\gamma'_r(t)$ — o cantitate nouă denumită deformație reziduală; $\gamma'_r(t)$ este deformația la timpul t într-un program de fluaj și revenire, cum ar fi cel din fig. 15.50, adică pentru un material vîscoelastic liniar,

$$\gamma'_r(t) = \gamma_f(t) - \gamma_f(t - t_1) \qquad (15.30)$$

Cînd FR este utilizat ca parametru, curbele de revenire obținute pentru t_1 fixat la diferite tensiuni, prezintă o tendință de suprapunere (fig. 15.52).

A doua generalizare se realizează utilizînd cantitatea sau mărimea de „timp redus". Pentru aceasta, se reprezintă FR în funcție de logarit-

Scanned with OKEN Scanner

mul timpului de revenire, pentru o valoare a sarcinii inițiale, dar pentru diferite durate de aplicare a sarcinii inițiale (t_1 are valori diferite). Se obține o familie de curbe care se redau în fig. 15.53, *a*.

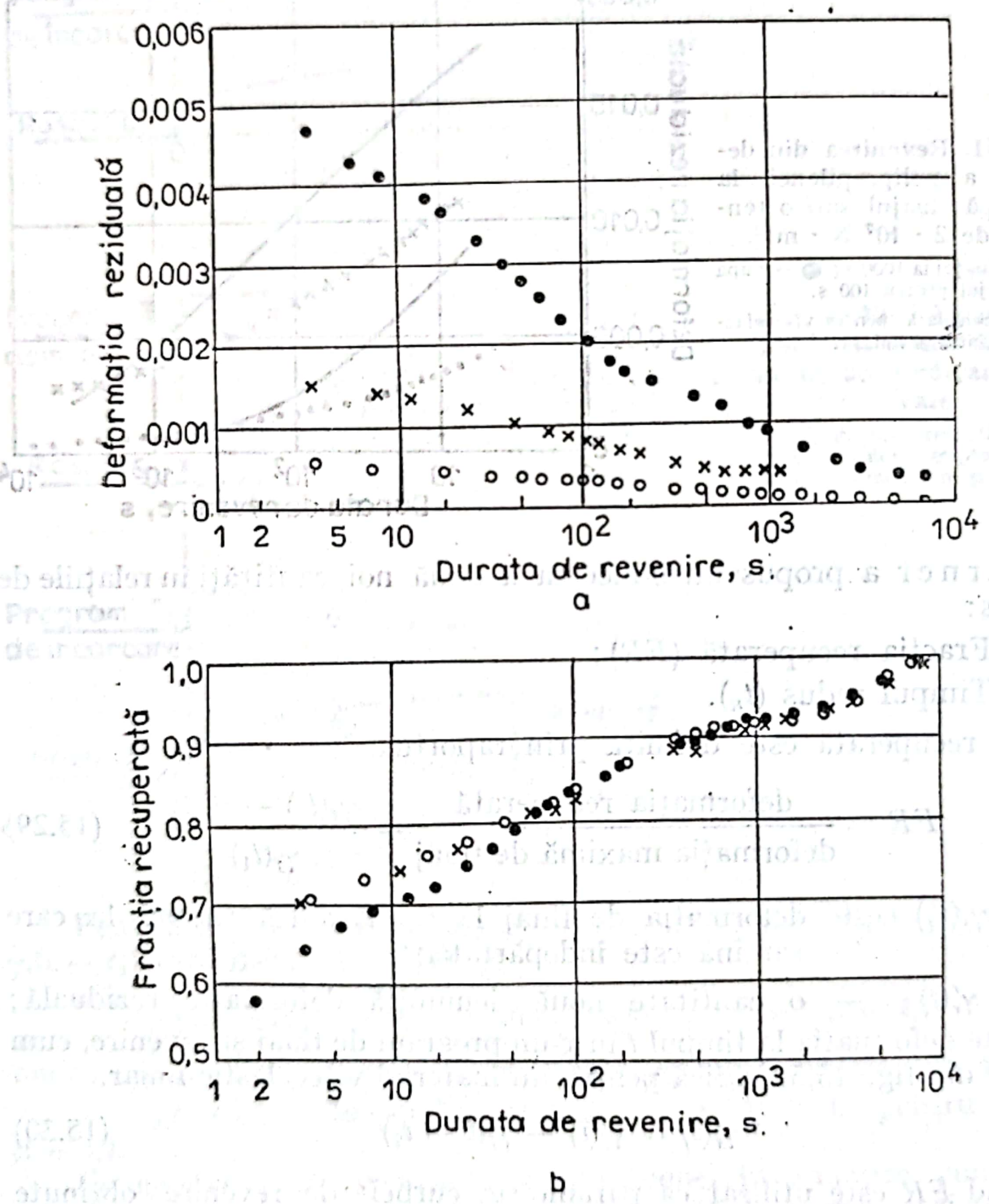


Fig. 15.52. Revenirea din deformație a polipropilenei după fluajul la întindere pentru 1 000 s la trei nivele de solicitare:

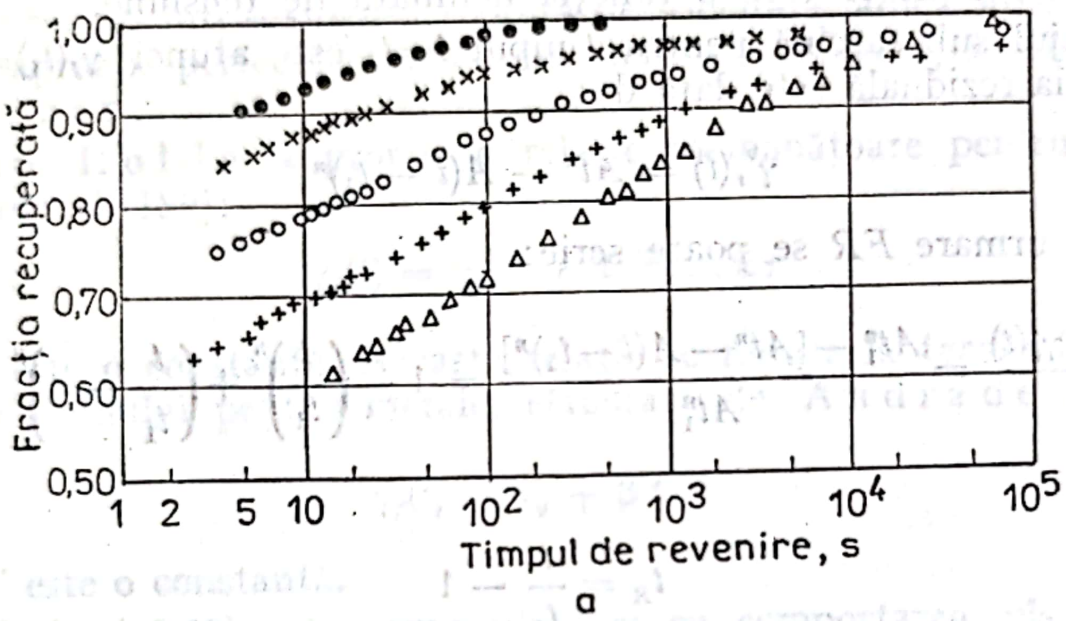
● — $1{,}0 \cdot 10^7$ N · m^{-2}; x — $5{,}0 \cdot 10^6$ N · m^{-2}; ○ — $2{,}0 \cdot 10^6$ N · m^{-2}.
Ordonata este: *a* — fie deformația reziduală; *b* — fie fracția de revenire.

Scanned with OKEN Scanner

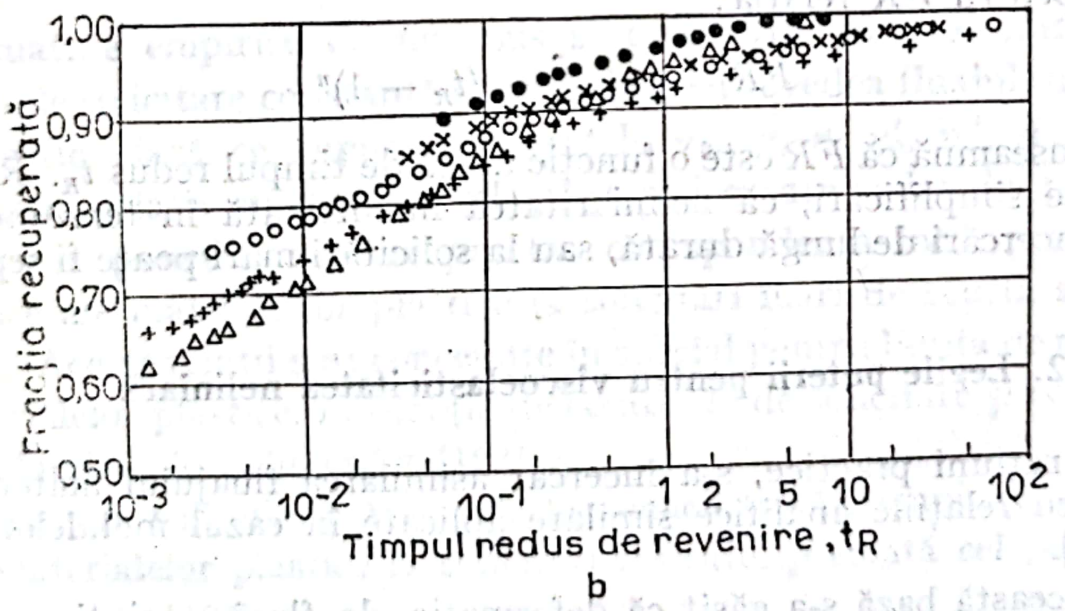
Dacă se definește „timpul redus" t_R ca raportul:

$$t_R = \frac{\text{timpul de revenire}}{\text{timpul de fluaj}} = \frac{t - t_1}{t_1} \qquad (15.31)$$

și se reprezintă din nou variația lui FR în funcție de t_R (fig. 15.53, *b*) se observă o tendință de suprapunere a curbelor.



a



b

Fig. 15.53. Variația fracției recuperate în cazul polipropilenei, după fluajul la tracțiune la un efort de $1{,}0 \cdot 10^7$ N · m^{-2} pentru diferite durate. Timpul de fluaj;

● — 50 s; x — 100 s; ○ — 1 000 s; + — 3000 s; Δ — 10 000 s.

a — variația fracției recuperate funcție de timpul de revenire;

b — variația fracției de revenire funcție de timpul redus de recuperare.

Scanned with OKEN Scanner

S-a subliniat de către T u r n e r, că această comportare la revenire, în termeni de FR și t_R, ar fi de așteptat, dacă o suprapunere liniară a efectelor poate fi aplicată unui material care ascultă de o relație de forma legii puterii. O asemenea presupunere ar însemna că deși fluajul la o diversitate de solicitări este neliniar, suprapunerea efectelor încă se poate aplica.

Se admite astfel că fluajul este determinat de o lege a puterii de forma: $\gamma_f(t) = At^n$, unde A este o funcție neliniară de tensiune.

Fluajul sub sarcină pentru timpul $t=t_1$ este atunci $\gamma_f(t_1)=At_1^n$ și deformația reziduală este dată de:

$$\gamma'_r(t) = At^n - A(t - t_1)^n \tag{15.32}$$

Prin urmare FR se poate scrie:

$$\frac{\gamma_f(t_1) - \gamma'_r(t)}{\gamma_f(t_1)} = \frac{At_1^n - [At^n - A(t-t_1)^n]}{At_1^n} = 1 - \left(\frac{t}{t_1}\right)^n + \left(\frac{t}{t_1} - 1\right)^n \tag{15.33}$$

Întrucît

$$t_R = \frac{t}{t_1} - 1 \tag{15.34}$$

Rezultă pentru FR relația:

$$FR = 1 + t_R^n - (t_R - 1)^n \tag{15.35}$$

Aceasta înseamnă că FR este o funcție unică de timpul redus t_R. Rezultă, din aceste simplificări, că neliniaritatea manifestată în tensiune și în timp la încercări de lungă durată, sau la solicitări mari poate fi separată.

15.4.2. Legile puterii pentru vîscoelasticitatea neliniară

Din rațiuni practice, s-a încercat asimilarea fluajului materialelor plastice cu relațiile analitice similare aplicate în cazul metalelor [186, 187, 192].

Pe această bază s-a găsit că deformația de fluaj γ_f și timpul t ar putea fi corelați printr-o ecuație de forma:

$$\gamma_f(t) = \gamma_0 + mt^n \tag{15.36}$$

unde: γ_0 și m sînt funcții de tensiune; n — constantă de material.

Scanned with OKEN Scanner

S-a sugerat că rezultatele ar putea fi reprezentate prin relația:

$$\gamma_f(\tau, t) = \gamma_0' \sin h \frac{\tau}{\tau_e} + m' t^n \sin h \frac{\tau}{\tau_m} \qquad (15.37)$$

unde: m', τ_e și τ_m sînt constante de material.

Aceste ecuații prezintă o bună concordanță pentru datele de fluaj obținute numai într-o singură treaptă de solicitare, adică apare o echivalență aproape perfectă cu suprafața tensiune-deformație-timp, găsită de Turner.

Van Holde a propus o relație asemănătoare pentru fluajul nitrocelulozei [189]:

$$\gamma_f(t) = \gamma_0 + m' t^{1/3} \sin \alpha\tau \qquad (15.38)$$

unde α este o constantă. Această relație se reduce la tensiuni scăzute la legea fluajului pentru metale, elaborată de Andrade [190]:

$$\gamma_f(t) = \gamma_0 + \beta' t^{1/3} \qquad (15.39)$$

unde β' este o constantă.

Relația (15.39) este compatibilă și cu comportarea vîscoelastică liniară.

Ecuațiile empirice de mai sus sînt utilizate în proiectare pentru condiții de solicitare constantă, cînd se poate prevedea fluajul unui material plastic, dacă se cunosc constantele γ_0, m, n, γ_0', m', n, τ_e și τ_m.

Există relativ numeroase relații empirice care redau în mod satisfăcător din punct de vedere practic, corespondența între proprietățile reologice ale materialelor plastice la solicitări mari de scurtă sau lungă durată. Aceste relații sînt concepute în special pentru limita de rezistență a materialelor plastice, în funcție de condițiile de solicitare și constantele fizico-chimice ale polimerilor [192].

Așa cum subliniază Ward, asemenea tratări empirice a răspunsului materialelor plastice la solicitări ridicate, prezintă cel puțin două inconveniente [191]:

1) relațiile empirice nu pot permite evaluarea generală a fluajului, revenirii sau comportării la un program complicat de solicitări;

2) datele de fluaj în aceste relații nu pot fi în mod simplu corelate cu relaxarea tensiunilor și cu datele obținute la încercări dinamice.

Scanned with OKEN Scanner

15.4.3. Analiza moleculară a comportării vîscoelastice neliniare

Analiza moleculară a comportării vîscoelastice neliniare a polimerilor aparține lui Eyring și colab. [193]. Se admite că deformația polimerilor implică mișcarea moleculelor sau segmentelor de catenă deasupra barierei potențialului de energie.

După cum se știe, procesele moleculare fundamentale sînt fie intermoleculare (ex. deplasarea catenelor unele față de altele), fie intramoleculare (ex. schimbarea conformației catenelor). Dacă sistemul macromolecular este în afara oricărei solicitări, acesta se găsește în echilibru dinamic, segmentele de catenă mișcîndu-se cu o frecvență ν deasupra barierei de potențial, în orice direcție, după o relație care descrie frecvența modificărilor moleculare:

$$\nu = \nu_0 e^{-\Delta H/RT} \tag{15.40}$$

unde: ΔH este energia de activare;
ν_0 — frecvența vibrației fundamentale și contribuției entropiei la energia liberă.

Se admite că tensiunea aplicată τ, provoacă o deplasare liniară $\beta\tau$ a barierei de energie în mod simetric (fig. 15.54). În acest caz apare de exemplu, curgerea în direcția aplicării tensiunii, după relația:

$$\nu_1 = \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta H - \beta\tau}{RT}\right) \tag{15.41}$$

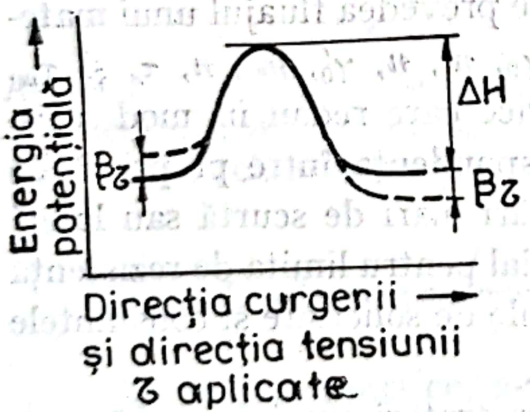


Fig. 15.54. Modelul lui Eyring pentru explicarea fluajului.

și în direcție inversă după relația:

$$\nu_2 = \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta H - \beta\tau}{RT}\right) \tag{15.42}$$

Aceste relații conduc la curgerea netă (efectivă)

$$\nu^1 = \nu_1 - \nu_2 = \nu_0 e^{-\Delta H/RT}\{e^{\beta\tau/RT} - e^{-\beta\tau/RT}\} \tag{15.43}$$

Admițînd că deplasarea netă prin curgere ν_1, este corelată direct cu viteza de modificare a deformației, se poate scrie:

$$\frac{d\gamma}{dt} = A \sin h\alpha\tau \tag{15.44}$$

Scanned with OKEN Scanner

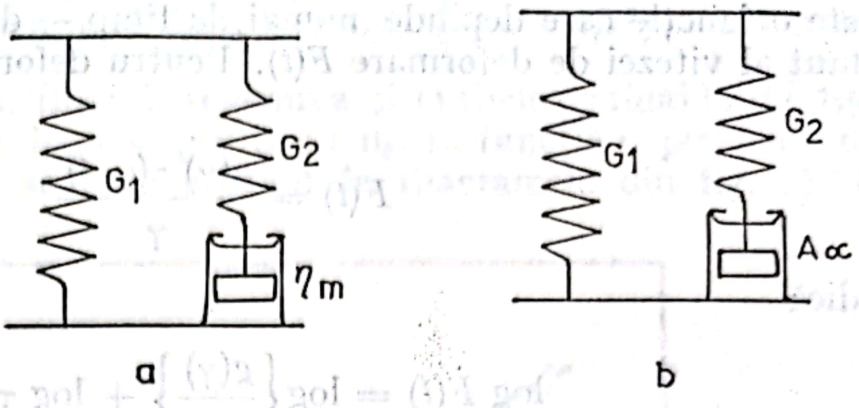


Fig. 15.55. *a* — modelul pentru corpul solid cu comportare liniară; *b* — modelul lui Eyring pentru comportarea neliniară.

unde: A este o nouă constantă de dimensiune convenabilă;
α — raportul β/RT,

Ecuația de mai sus ar caracteriza vîscozitatea „activată" nenewtoniană.

Eyring a elaborat un model resort-piston în care a înlocuit funcția de vîscozitate a pistonului η_m cu pistonul „activat" definit prin constantele A, α (fig. 15.55, *a* și *b*).

Eyring și colab. au arătat că modelul propus permite să se obțină rezultate concordante în condițiile unei comportări neliniare vîscoelastice, la diferite valori ale tensiunii, alegînd convenabil cei patru parametri G_1, G_2, A și α la durate mari de încercare la fluaj. Cazul particular studiat nu permite încă înțelegerea reală a comportării neliniare a materialelor plastice.

Principalul succes al modelului lui Eyring constă în confirmarea în mare măsură de către experiență, a ipotezelor formulate. Evident, au existat încercări de exprimare mult mai sofisticată a fenomenului analizat mai sus [194]. Pe o cale puțin diferită, au mers Brinkman și Schwarz care au înlocuit „procesul de activare" a lui Eyring printr-un proces de difuzie. Analiza matematică, deși riguroasă, implică un volum mare și complex de calcule, pentru ca în final dependența de tensiune a vitezei de tranziție a procesului elementar, să fie dată din nou de o funcție hiperbolică [195, 196].

Abordarea din punct de vedere reologic a vîscoelasticității neliniare, se bazează pe teoria vîscoelasticității liniare elaborată de Smith, extinsă semiempiric pentru a explica comportarea la deformații mari a elastomerilor [197].

Smith presupune că pentru deformații mari cantitatea

$$\frac{\tau}{\gamma} = \frac{\tau(\gamma, t)}{\gamma} \tag{15.45}$$

Scanned with OKEN Scanner

este o funcție care depinde numai de timp — denumită și modulul constant al vitezei de deformare $F(t)$. Pentru deformații mari $F(t)$ se poate scrie:

$$F(t) = \frac{g(\gamma)\,\tau(\gamma, t)}{\gamma} \tag{15.46}$$

adică

$$\log F(t) = \log\left\{\frac{g(\gamma)}{\gamma}\right\} + \log \tau\,(\gamma, t) \tag{15.47}$$

unde $g(\gamma)$ este suma funcției de deformație care tinde spre unitate cînd deformația tinde la zero.

Pînă la deformația de 100%, funcția $g(\gamma)/\gamma$ are o formă simplă. S-a găsit că:

$$\lambda\tau = E\gamma \tag{15.48}$$

unde λ este raportul de alungire (raportul între lungimea finală la lungimea inițială).

La alungiri mai mari de 100%, S m i t h a utilizat o formulă empirică propusă de M a r t i n, R o t h și S t i e h l e r [182, 198]:

$$\tau = E\frac{\gamma}{\lambda^2}\exp A\left(\lambda - \frac{1}{\lambda}\right) \tag{15.49}$$

Pe baza rezultatelor obținute se apreciază că neliniaritatea comportării vîscoelastice a polimerilor poate fi atribuită deformațiilor mari și că timpul și dependența de deformație pot fi separate,

Metoda elaborată de S m i t h a fost extinsă de L e a d e r m a n la analiza fluajului și revenirii din deformație a unei probe de poli(clo-

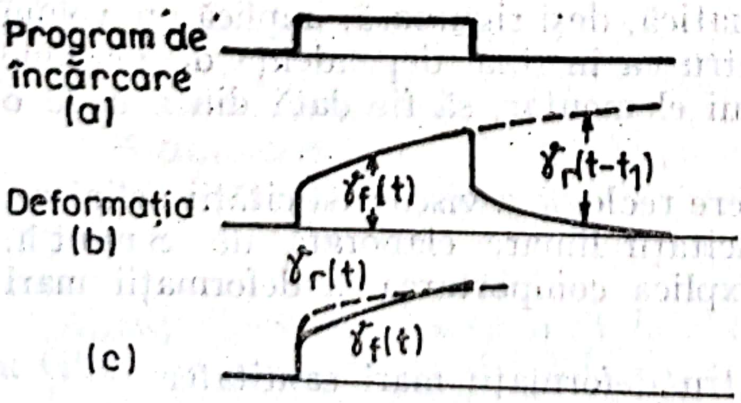
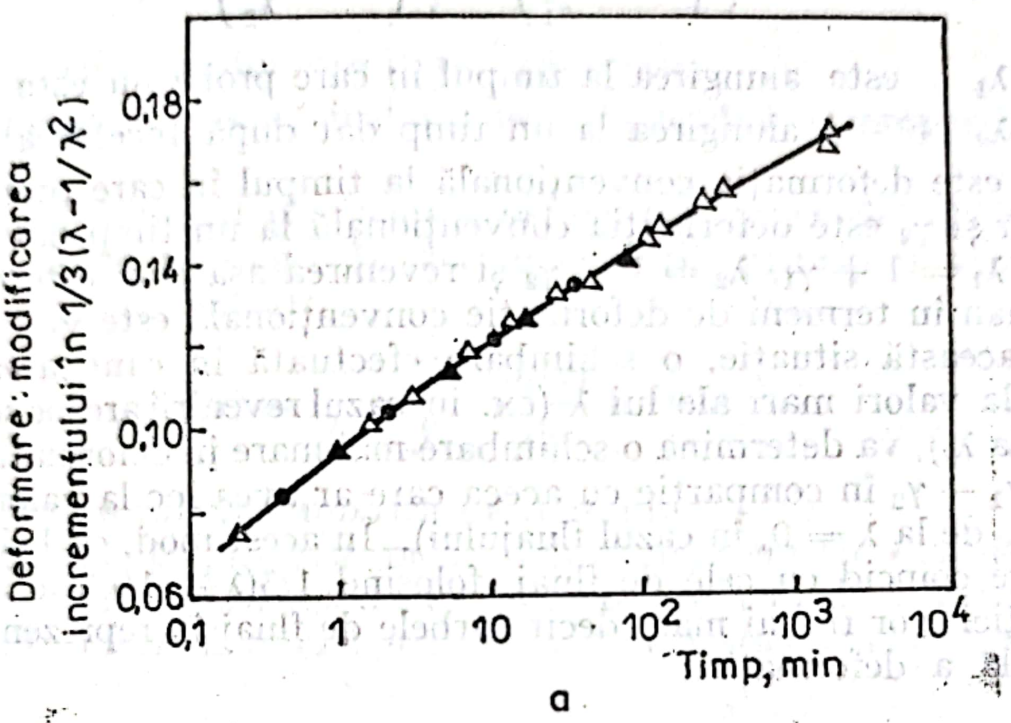


Fig. 15.56. Diagrama tensiune-deformație pentru un solid cu comportare neliniară:
a — programul de solicitare; b — deformația; c — comparații între fluaj $\gamma_f(t)$ și revenire $\gamma_r(t)$.

rură de vinil) plastifiată [199]. În experiențele efectuate a rezultat că viteza inițială de revenire dintr-o deformare dată, era mai mare decît fluajul inițial sub aceeași sarcină (fig. 15.56).

Scanned with OKEN Scanner

S-a arătat, de asemenea, că dacă valoarea $\frac{1}{3}(\lambda - 1/\lambda^2)$ se utilizează ca măsură a deformației, fluajul, revenirea și curbele de fluaj la diferite nivele de solicitări pot fi descrise printr-o singură funcție dependentă de timp. Această concluzie se redă explicit în diagramele din fig. 15.57.



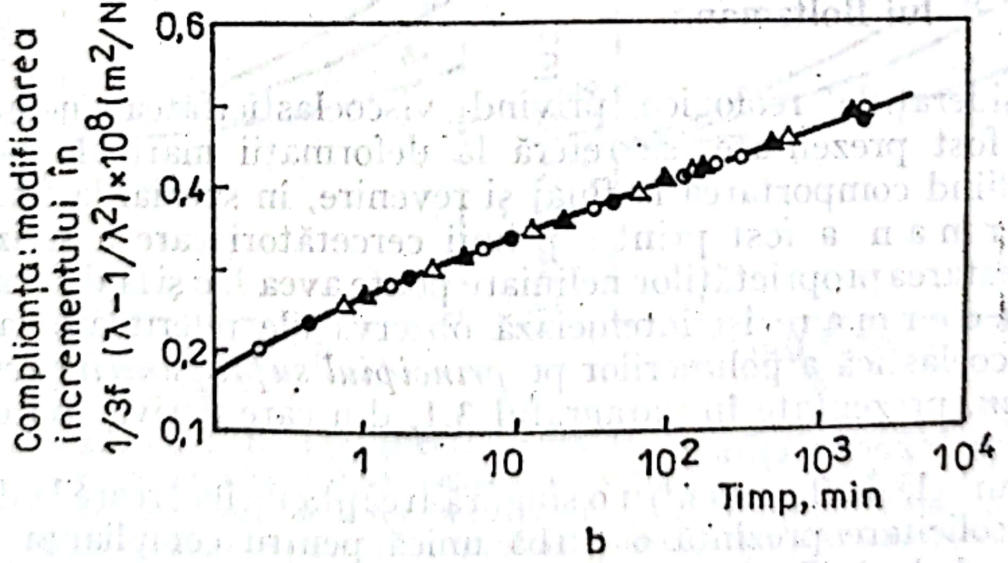


Fig. 15.57. Curbe de fluaj și de revenire pentru policlorura de vinil plastifiată.

a — curbe de fluaj Δ și de revenire ▲ la solicitare normală constantă de $3{,}55 \cdot 10^5$, $N \cdot m^{-2}$; b — fluajul sub sarcină normală constantă de:
○ — $f_0 = 4{,}443 \cdot 10^5\ N \cdot m^{-2}$; ● — $f_0 = 3{,}554 \cdot 10^5\ N \cdot m^{-2}$; Δ — $f = 2{,}666 \cdot 10^5 N \cdot m^{-2}$
▲ — $f_0 = 1{,}777 \times 10^6\ N \cdot m^{-2}$.

Scanned with OKEN Scanner

Cantitatea $1/3(\lambda - 1/\lambda^2)$ reprezintă cantitatea echivalentă a *deformației Lagrange*, măsurată în teoria elasticității finite. Coincidența curbelor de fluaj și revenire, se explică prin definirea de către Leaderman a revenirii prin relația:

$$\frac{1}{3}\left(\lambda_1 - \frac{1}{\lambda_1^2}\right) - \frac{1}{3}\left(\lambda_2 - \frac{1}{\lambda_2}\right) \tag{15.50}$$

unde: λ_1 este alungirea la timpul în care proba nu este solicitată;
λ_2 — alungirea la un timp dat după încetarea solicitării.

Dacă γ_1 este deformația convențională la timpul în care proba nu este solicitată și γ_2 este deformația convențională la un timp dat după descărcare, $\lambda_1 = 1 + \gamma_1$, $\lambda_2 = 1 + \gamma_2$ și revenirea așa cum este definită de Leaderman în termeni de deformație convențională este $\gamma_1 - \gamma_2$.

În această situație, o schimbare efectuată în cantitatea $1/3(\lambda - 1/\lambda^2)$ la valori mari ale lui λ (ex. în cazul revenirii are loc schimbarea de la λ_1 la λ_2), va determina o schimbare mai mare în deformația convențională $\gamma_1 - \gamma_2$ în comparție cu aceea care ar avea loc la valori mici ale lui λ (ex. de la $\lambda = 0$, în cazul fluajului). În acest mod, curbele de revenire, care coincid cu cele de fluaj, folosind $1/3(\lambda - 1/\lambda^2)$ ca măsură a deformației, vor fi mai mari decît curbele de fluaj în reprezentarea convențională a deformației.

15.4.4. Extrapolarea formală a principiului suprapunerii efectelor al lui Boltzmann

Considerațiile reologice privind vîscoelasticitatea neliniară, așa cum au fost prezentate, se referă la deformații mari ale polimerilor.

Studiind comportarea la fluaj și revenire, în special la fibre textile, Leaderman a fost printre primii cercetători care a sesizat faptul că manifestarea proprietăților neliniare poate avea loc și la deformații mici.

Leaderman își întemeiază observațiile referitoare la comportarea vîscoelastică a polimerilor pe *principiul suprapunerii efectelor al lui Boltzmann*, prezentate în paragraful 3.1, din care derivă trei consecințe verificabile experimental:

a) curbele de fluaj pentru o singură treaptă de încărcare la diferite nivele de solicitare prezintă o curbă unică pentru complianța de fluaj;

b) curbele de fluaj și de revenire sînt identice pentru o valoare dată a tensiunii, adică fluajul sub o sarcină oarecare constantă este identic cu revenirea din fluaj la aceeași solicitare;

c) într-un program de solicitare în două trepte, unde a doua treaptă de solicitare este adăugată după o perioadă inițială de fluaj, fluajul

Scanned with OKEN Scanner

„adițional", alăturat celei de-a doua solicitări (adică fluajul total, mai puțin fluajul sub sarcină inițială), este identic fluajului obținut la programul de solicitare într-o singură treaptă, numai sub influența sarcinii din treapta a doua.

Este interesant de reținut că pentru timpul cel mai mic de măsură, a rezultat aceeași complianță pentru toate nivelele de solicitări (fig. 15.58).

În obținerea acestor rezultate se precizează că:

a) deformația elastică instantanee este totdeauna proporțională cu tensiunea;

b) fluajul întîrziat și revenirea pentru orice nivel de solicitare, sînt funcții unice de tensiune. În aceste condiții, principiul suprapunerii efectelor apare modificat:

$$\gamma(t) = \frac{\tau}{E} + \int_{-\infty}^{t} \frac{df(\tau)}{d\theta}(t-\theta)\,d\theta \qquad (15.51)$$

unde $f(\tau)$ este o funcție empirică de tensiune.

Modificările empirice a principiului suprapunerii efectelor a lui Boltzmann operate de L e a d e r m a n, prezintă unele neajunsuri care au condus la o formulare mai generală a vîscoelasticității neliniare [200—203].

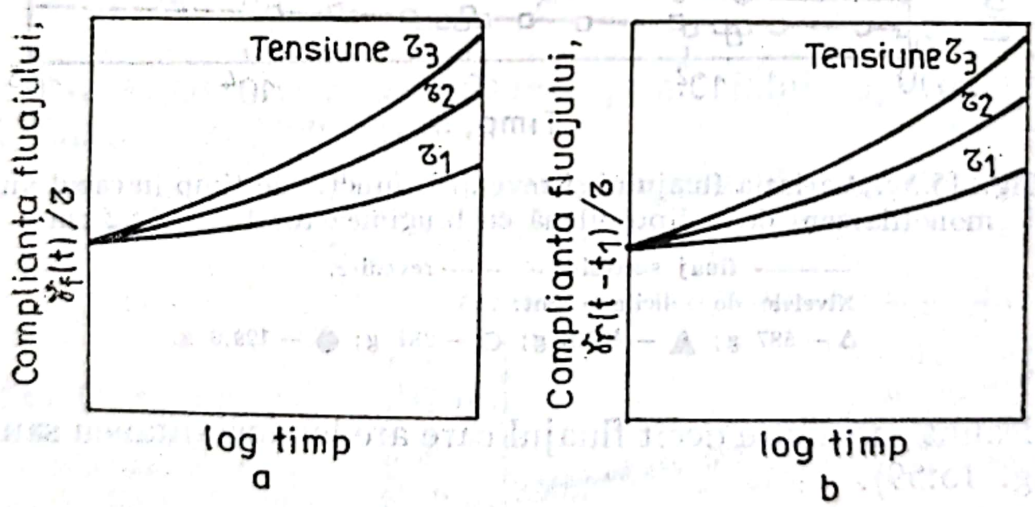


Fig. 15.58. Complianța de fluaj (*a*) și complianța de revenire (*b*) la trei nivele de solicitare τ_1, τ_2, τ_3 pentru un material vîscoelastic cu comportare neliniară, care ascultă de principiul suprapunerii efectelor a lui Boltzmann modificat de Leaderman. Curbele de fluaj și revenire pentru un nivel de solicitare dat sînt identice.

Rezultatele obținute în domeniul fibrelor chimice se pot extinde evident și în cazul materialelor plastice.

Reprezentînd variația curbelor de fluaj și de revenire funcție de timp, la nivele diferite ale tensiunilor pentru fibra de polipropilenă,

Scanned with OKEN Scanner

se observă cu claritate că fluajul și revenirea coincid numai la nivelul cel mai jos de solicitare, ceea ce înseamnă că există o comportare vîsco-elastică liniară la tensiuni mici, dar răspunsurile la solicitări mai mari, sînt sensibil neliniare. Revenirea „instantanee" sau într-un timp scurt,

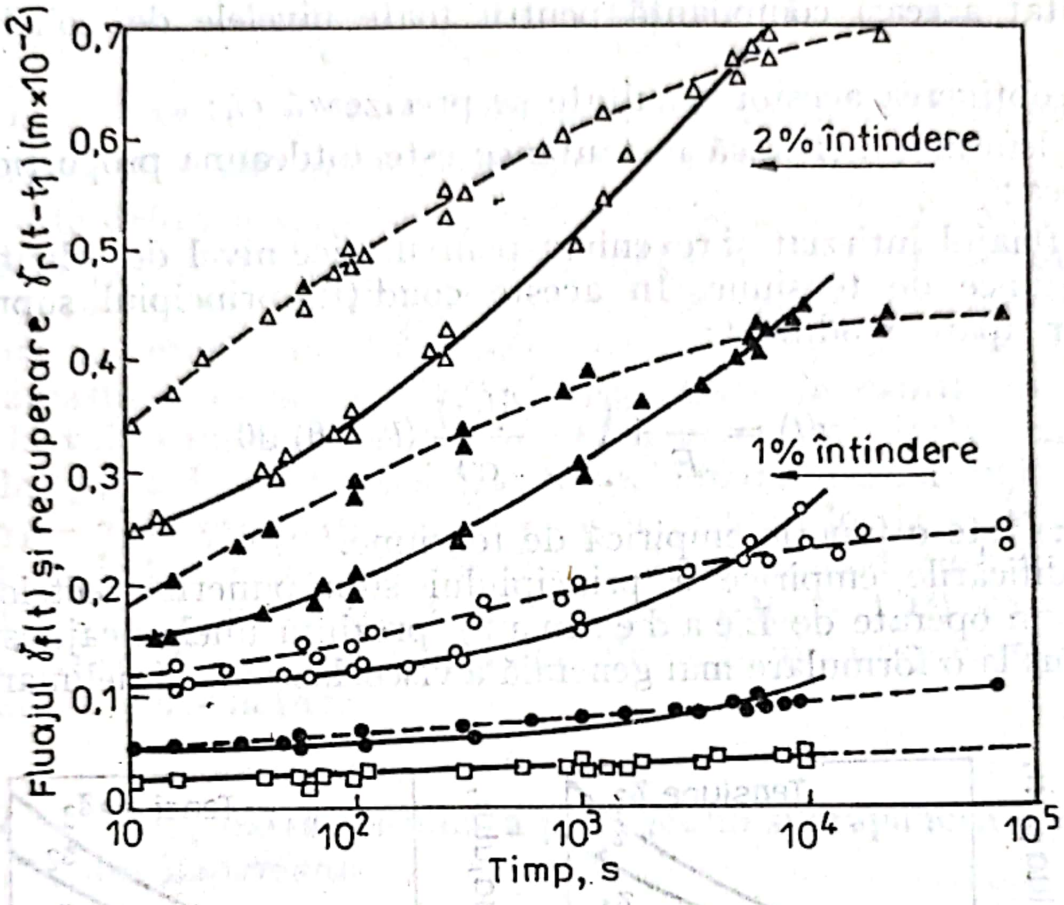


Fig. 15.59. Variația fluajului și revenirii, funcție de timp în cazul unui monofilament de polipropilenă cu lungimea totală de 30,2 cm:

——— fluaj succesiv; ····· revenire.

Nivelele de solicitare sînt:

Δ — 587 g; ▲ — 401,8 g; ○ — 281 g; ● — 129,6 g.

este totdeauna mai mare decît fluajul care are loc instantaneu sau în timp scurt (fig. 15.59).

În fig. 15.60, *a* și *b* se prezintă variația complianței de fluaj și de revenire a unui monofilament orientat de polipropilenă pentru diferite nivele de solicitare.

Se observă, din diagrame, independența aproximativă a curbelor complianței de fluaj în raport cu tensiunea la nivelele cele mai scăzute ale solicitării, în schimb curbele de revenire nu coincid niciodată. Dacă se compară fluajul și revenirea cu fluajul adițional, se observă că întotdeauna curbele fluajului adițional se plasează la valori mai mari, în

Scanned with OKEN Scanner

comparație cu fluajul inițial și relevă aceeași creștere în elasticitatea „instantanee" ca și curbele de revenire (fig. 15.61).

După cum se observă, curbele de fluaj și revenire nu sînt identice și nu există un răspuns liniar „instantaneu" la solicitări, ceea ce a deter-

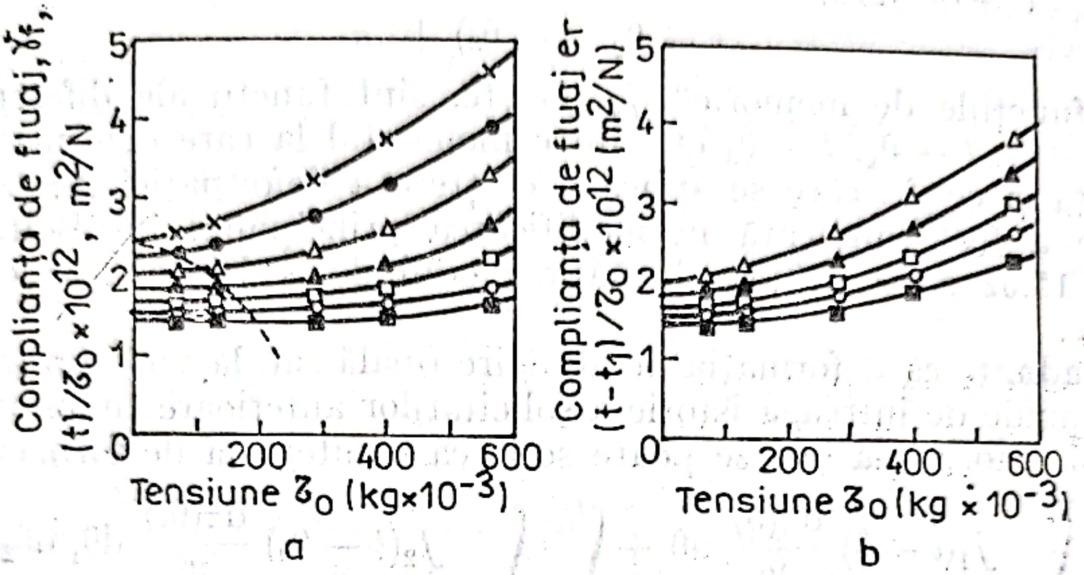


Fig. 15.60. *a* — variația complianței de fluaj $\gamma_f(t)/\tau_0$; *b* — variația complianței de revenire $\gamma_r(t-t_0)/\tau_0$ în funcție de sarcina aplicată τ_0, pentru un monofilament de polietilenă. Timpul de solicitare pentru încercarea la revenire a fost de $9{,}3 \cdot 10^3$ s. Timpii în secunde atît pentru fluaj, cît și pentru revenire se dau după următoarea legendă: x — 9 300; ● — 3 000; Δ — 1 000; ▲ — 300; □ — 100; ○ — 40; ■ — 5.

minat modificări mai de adîncime a principiului suprapunerii efectelor a lui Boltzmann [200, 204].

În acest sens, se elaborează un program de solicitări în care creșterea tensiunilor $\Delta\tau_1(\theta_1)$, $\Delta\tau_2(\theta_2)$, $\Delta\tau_3(\theta_3)$ ... se adaugă la timpii θ_1, θ_2, θ_3 ... Pentru un sistem liniar, deformația $\gamma(t)$ la timpul t este dată de relația:

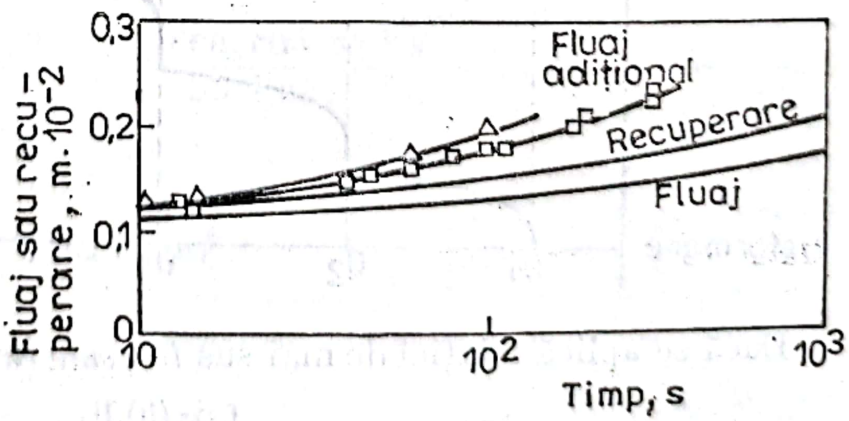


Fig. 15.61. Comparații între curbele de fluaj și revenire pentru o solicitare de 281 g, și curba de fluaj adițional datorită unei solicitări suplimentare de 281 g: — 3000 s; Δ — 1000 s.

$$\gamma(t) = \Delta\tau_1 J_1(t-\theta_1) + \Delta\tau_2 J_2(t-\theta_2) \ldots \qquad (15.52)$$

Scanned with OKEN Scanner

unde $J_1(t)$ este funcția complianței de fluaj. În continuare, se admit termenii care rezultă din corelarea contribuției treptelor de solicitare $\Delta\tau_1(\theta_1)$, $\Delta\tau_2(\theta_2)$... pînă la deformația finală. Acești termeni sînt de forma:

$$+ \Delta\tau_1\Delta\tau_2 J_2(t-\theta_1, t-\theta_2) + \Delta\tau_1\Delta\tau_2\Delta\tau_3 J_3(t-\theta_1, t-\theta_2, t-\theta_3) + \ldots \quad (15.53)$$

unde „funcțiile de memorie" J_1, J_2 etc. sînt funcții ale diferenței de timp $t-\theta_1$, $t-\theta_2$, $t-\theta_3$ etc. între momentul la care deformația este măsurată și cel la care se aplică o creștere a deformației $\Delta\tau$. Această condiție a fost implicată în modificarea principiului lui Boltzmann. În fig. 15.62 se prezintă schematic modul de realizare a solicitărilor multiple.

Se admite că deformația de alungire finală sau la un timp intermediar, depinde de întreaga istorie a solicitărilor anterioare timpilor considerați și deformația $\gamma(t)$ se poate scrie ca o integrală de forma:

$$\gamma(t) = \int_{-\infty}^{t} J_1(t-\theta)\frac{d\tau(\theta)}{d\theta}\,d\theta + \int_{-\infty}^{t}\int_{-\infty}^{t} J_2(t-\theta_2)\frac{d\tau(\theta_1)}{d\theta_2}\,d\theta_1\,d\theta_2 + \ldots \quad (15.54)$$

$$+ \ldots + \int_{-\infty}^{t}\ldots\int_{-\infty}^{t} J_N(t-\theta_1 \ldots t-\theta_N)\frac{d\tau(\theta_1)}{d\theta_1}\ldots\frac{d\tau(\theta_N)}{d\theta_N}\,d\theta_1 \ldots d\theta_N$$

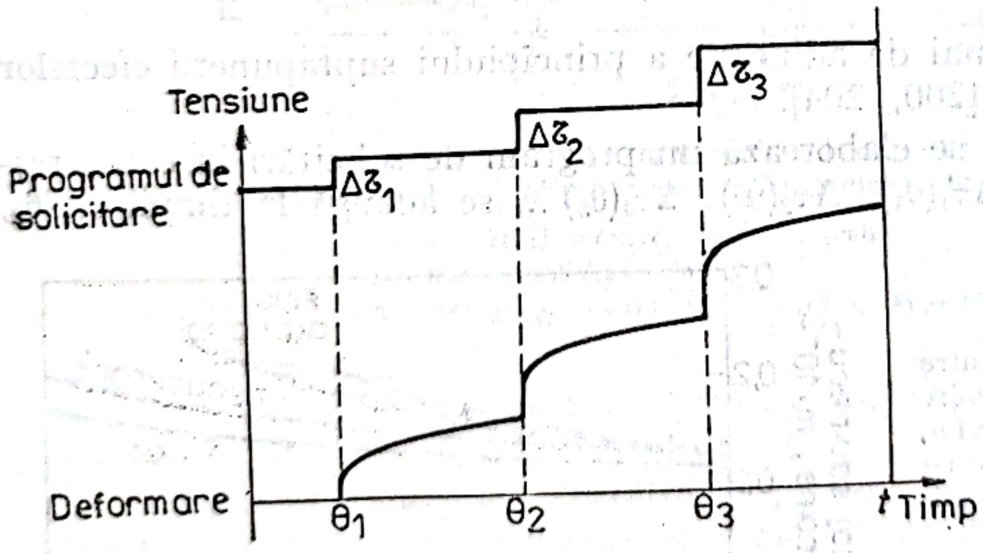


Fig. 15.62. Programul de solicitare în trepte succesive.

Dacă se aplică relației de mai sus *teorema lui Fréchèt*, aceasta devine:

$$J(t) = F\left[\frac{d\tau(\theta)}{d\theta}\right]_{\theta=-\infty}^{t} \quad (15.55)$$

în care F este un operator (funcțional) continuu și neliniar, cu posibilitatea de a fi evaluat la orice grad de precizie.

Scanned with OKEN Scanner

Deoarece reprezentarea corelației între fluaj și solicitare prin astfel de ecuații este unidimensională, Green și Rivlin analizează relaxarea tensiunii funcție de natura solicitărilor, în loc de modul de manifestare a fluajului unui polimer sub influența solicitărilor [204]. Autorii citați presupun că tensiunea la timpul t depinde de gradienții de deplasare la timpul t și la N momente anterioare de timp, cuprinse în intervalul $(0, t)$. Se descrie astfel relaxarea tensiunii.

Reprezentarea prin integrale multiple a relației fluaj — solicitare sau relaxarea tensiunilor-solicitare, este prea generală și neeficientă din punct de vedere practic, fapt pentru care fluajul la un nivel constant de tensiune τ_0 se redă prin integrale multiple; pentru fibre polipropilenice de ex. se exprimă prin relația [205]:

$$\gamma_f(t) = J_1(t)\,\tau_0 + J_2(t, t)\,\tau_0^2 \ldots J_N(t, \ldots, t)\,\tau_0^N \ldots \qquad (15.56)$$

Exprimînd complianța $\gamma(t)/\tau_0$ în funcție de tensiune τ_0 la diferite valori impuse de t, (curbele de complianță izocronă), se pot examina mai în adîncime și mai direct datele de fluaj (vezi curbele prezentate în fig. 15.60, *a*). În general, curbele care se obțin sînt parabolice, sugerînd că:

$$\frac{\gamma_f(t)}{\tau_0} = A + B\tau_2^0 \qquad (15.57)$$

unde $A = J_1(t)$ și $B = J_3(t, t, t)$ sînt funcții care depind numai de timp.

Rezultă că proprietățile de comportare reologică neliniară a materialelor plastice, în cazuri particulare, pot fi reprezentate prin luarea în considerare numai a termenilor de ordinul 1 și 3 (fig. 15.63).

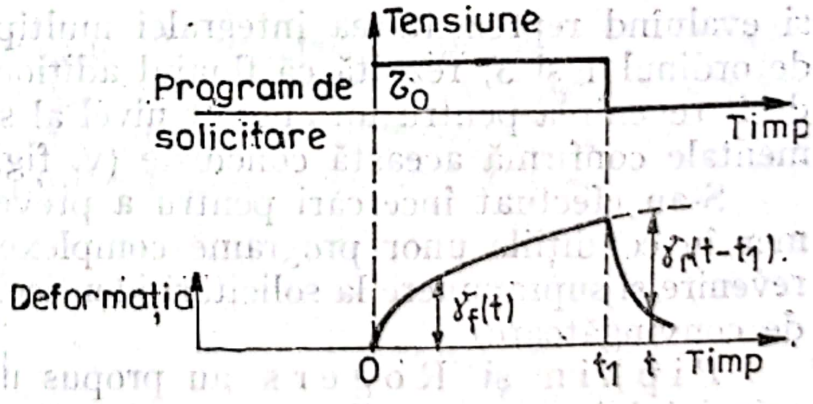


Fig. 15.63. Programul de fluaj și revenire.

În aceste condiții, răspunsul la revenire într-un experiment de fluaj și revenire unde $\tau = 0, \theta < 0$; $\tau = \tau_0, 0 < \theta < t_1$; $\tau = 0$; $\theta > t_1$ este dat de:

$$\gamma_r(t - t_1) = J_1(t - t_1)\,\tau_0 + J_3(t - t_1, t - t_1)\,\tau_0^3 +$$
$$+ 3\,[J_3(t, t, t - t_1) - J_3(t, t - t_1, t - t_1)]\,\tau_0^3 \qquad (15.58)$$

Scanned with OKEN Scanner

Asta înseamnă că revenirea va lua forma:

$$\frac{\gamma_r(t-t_1)}{\tau_0} = A' + B'\tau_0^2 \qquad (15.59)$$

unde: $A' = J_1(t-t_1)$ (15.60)

și

$$B' = J_3(t-t_1,\ t-t_1,\ t-t_1) - 3[J_3(t,\ t,\ t-t_1) - J_3(t,\ t-t_1,\ t-t_1)] \qquad (15.61)$$

A' și B' sînt funcții numai de timp.

Expresiile obținute sînt confirmate prin diagramele prezentate în fig. 15.60, *b*. Ecuația 15.58 arată în același timp, că revenirea $\gamma_r(t-t_1)$ ar fi de așteptat să fie mai mare decît fluajul $\gamma_f(t-t_1)$ la solicitare constantă τ_0, deoarece este de presupus că $J_3(t, t, t-t_1) > J_3(t, t-t_1, t-t_1)$. Această inegalitate este evidentă pentru comportarea liniară la fluaj. S-a măsurat deformația dintre revenirea în 15 secunde și fluajul în 15 secunde și, așa cum era de așteptat, prin compararea ecuațiilor 15.56 și 15.58, această diferență — complianță adițională de revenire — $\frac{\gamma_r - \gamma_f}{\tau_f}$ este, de asemenea, o funcție parabolică de tensiune.

Se demonstrează astfel că însăși complianța adițională de revenire $\left(\frac{\gamma_r - \gamma_f}{\tau_f}\right)$ este o funcție parabolică de tensiune.

Elaborînd, în sfîrșit, un program în două trepte de solicitare pentru:

$$\tau = 0,\ \theta < 0;\ \tau = \tau_0;\ 0 < \theta < t_1;\ \tau = 2\tau_0;\ \theta > t_1$$

și evaluînd reprezentarea integralei multiple, reținînd numai termenii de ordinul 1 și 3, rezultă că fluajul adițional $\gamma_f'(t-t_1)$ ar fi mai mare decît revenirea pentru un anumit nivel al solicitării. Rezultatele experimentale confirmă această concluzie (v. fig. 15.61).

S-au efectuat încercări pentru a prevedea comportarea unui polimer în condițiile unor programe complexe de solicitare, pentru fluaj, revenire și suprapunere la solicitări identice. Rezultatele nu sînt suficient de convingătoare.

P i p k i n și R o g e r s au propus un procedeu de modificare a principiului suprapunerii, care permite să se obțină o concordanță satisfăcătoare între datele de fluaj calculate și cele obținute experimental [206]. Ei adaugă diferența de creștere dintre fluaj la tensiunea τ_1 la aceea rezultată la tensiunea τ_2; aceasta conduce pentru programul de solicitare τ_1 la timpul zero, urmat de τ_2 la timpul $t = t_1$ la relația:

$$J(t) = \gamma_f(t, \tau_1) + \gamma_f(t-t_1,\ \tau_1+\tau_2) - J_f(t-t_1,\ \tau_1) \qquad (15.62)$$

Scanned with OKEN Scanner

În fig. 15.64 se prezintă schematic variația fluajului la două trepte de solicitare τ_1 și $(\tau_1 + \tau_2)$ pentru un solid vîscoelastic cu comportare neliniară.

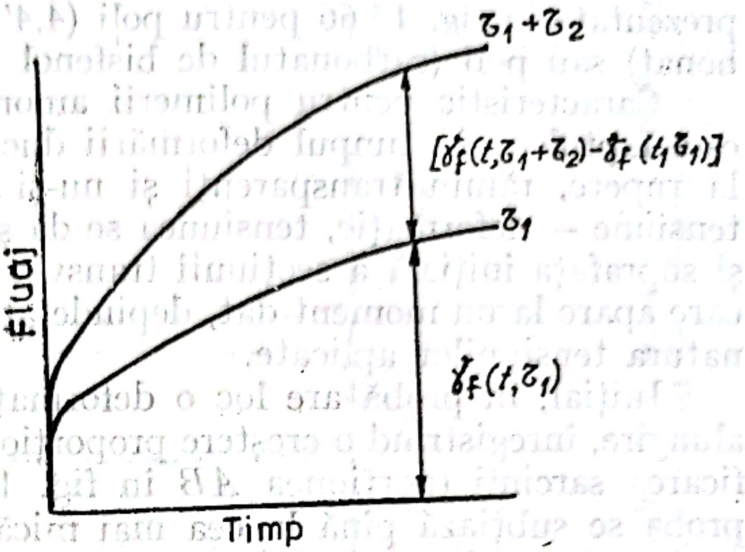


Fig. 15.64. Variația fluajului funcție de timp, la aplicarea a două sarcini τ_1 și $(\tau_1+\tau_2)$ pentru un solid vîscoelastic cu comportare neliniară.

Trebuie reținut că neliniaritatea proprietăților reologice pe lîngă durata și mărimea solicitării este sensibil afectată de gradul de orientare al moleculelor (anizotropie) și în mare măsură de morfologia materialelor plastice.

15.5. COMPORTAREA MATERIALELOR PLASTICE LA SOLICITĂRI MARI

La solicitări mari, materialele plastice pot să prezinte un răspuns ductil (flexibil, maleabil), care presupune înmuierea și curgerea sau pot deveni casante — fragile, cu sau fără apariția prealabilă a fisurilor și microfisurilor, implicînd la limită ruperea. Ambele transformări sînt ireversibile.

15.5.1. Răspunsul ductil

Răspunsul ductil apare cel mai probabil în cazul cînd proba de polimer este supusă solicitării la întindere. În acest caz se dezvoltă mai întîi un proces de înmuiere — în jurul deformației de circa 10%, după care se formează o strangulare, sub forma căreia materialul plastic se deformează continuu sub sarcină pînă la 100% sau mai mult. Stran-

Scanned with OKEN Scanner

gularea se dezvoltă în continuare, cu transferul materialului polimeric din apropierea suprafeței de separație în secțiunea supusă strangulării (fig. 15.65).

Stadiile deformării la alungire — cu formarea strangulării, sînt prezentate în fig. 15.66 pentru poli (4,4' — dioxidifenil 2,2 propan carbonat) sau poli (carbonatul de bisfenol A).

Caracteristic pentru polimerii amorfi (stare sticloasă de agregare) este faptul că în timpul deformării ductile (înmuiere și curgere), pînă la rupere, rămîn transparenți și nu-și schimbă densitatea. Pe curba tensiune — deformație, tensiunea se dă sub forma raportului între forța și suprafața inițială a secțiunii transversale. Natura deformării plastice care apare la un moment dat, depinde atît de geometria probei, cît și de natura tensiunilor aplicate.

Inițial, în probă are loc o deformație omogenă, curba tensiune — alungire, înregistrînd o creștere proporțională a alungirii odată cu amplificarea sarcinii (porțiunea AB în fig. 15. 66 și 15.79). În punctul B proba se subțiază pînă la cea mai mică secțiune, moment în care s-a format strangularea. Mai departe, alungirea are loc cu micșorarea relativ pronunțată a sarcinii. Alungirea continuă sub acțiunea solicitării prin deplasarea strangulării de-a lungul probei cu micșorarea secțiunii acesteia în raport cu secțiunea inițială. Existența unui raport finit sau natural de etirare, reprezintă un aspect important al deformării polimerilor.

După punctul C pe curba tensiune — deformație, tensiunea crește mai puțin rapid cu alungirea (deformații intermediare). După atingerea limitei elastice, sarcina descrește în timp ce se formează strangularea. Alungirea continuă cu deformarea redusă la exteriorul probei. Tensiunea pe probă în regiunea strangulării este considerabil mai mare, datorită descreșterii secțiunii transversale. Secțiunea transversală a probei descreș-te cu creșterea alungirii, așa încît tensiunea reală poate să crească, în timp ce tensiunea aparentă sau convențională poate să rămînă constantă sau chiar să descrească (de ex. pînă în punctul C). Finalizarea egalizării tensiunii cu alungirea la limita de elasticitate se datorește curgerii probei la aceeași viteză cu care este alungită. După ce strangularea a consumat toată proba (sau toată proba a căpătat secțiune îngustă), tensiunea crește și materialul din strangulare începe să suporte mai departe deformare plastică, care de data aceasta este distribuită uniform de-a lungul probei. Pe această porțiune, panta curbei reale tensiune — deformație — crește din nou și se instalează un efect de rigidizare (ecruisare).

Este de subliniat că unii polimeri pot prezenta, în funcție de condițiile concrete de solicitare, proprietăți ductile cu formarea strangulării, alții sînt friabili și se distrug rapid sub sarcină, iar alții se alungesc omogen pînă la rupere (cauciucurile). Această comportare este indepen-

Scanned with OKEN Scanner

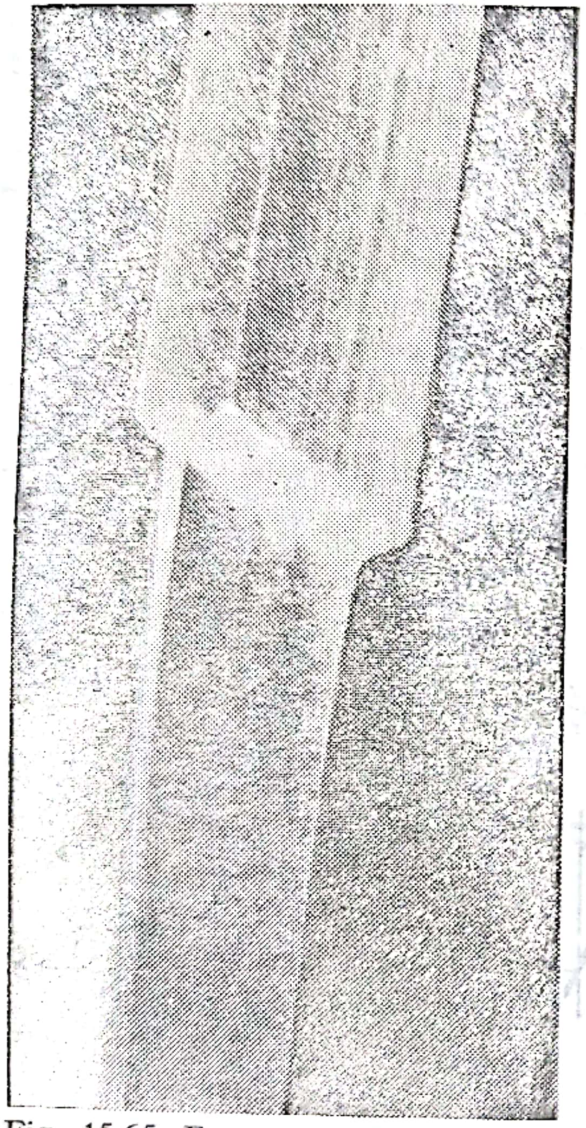


Fig. 15.65. Formarea strangulării în reetirarea polietilenei orientate.

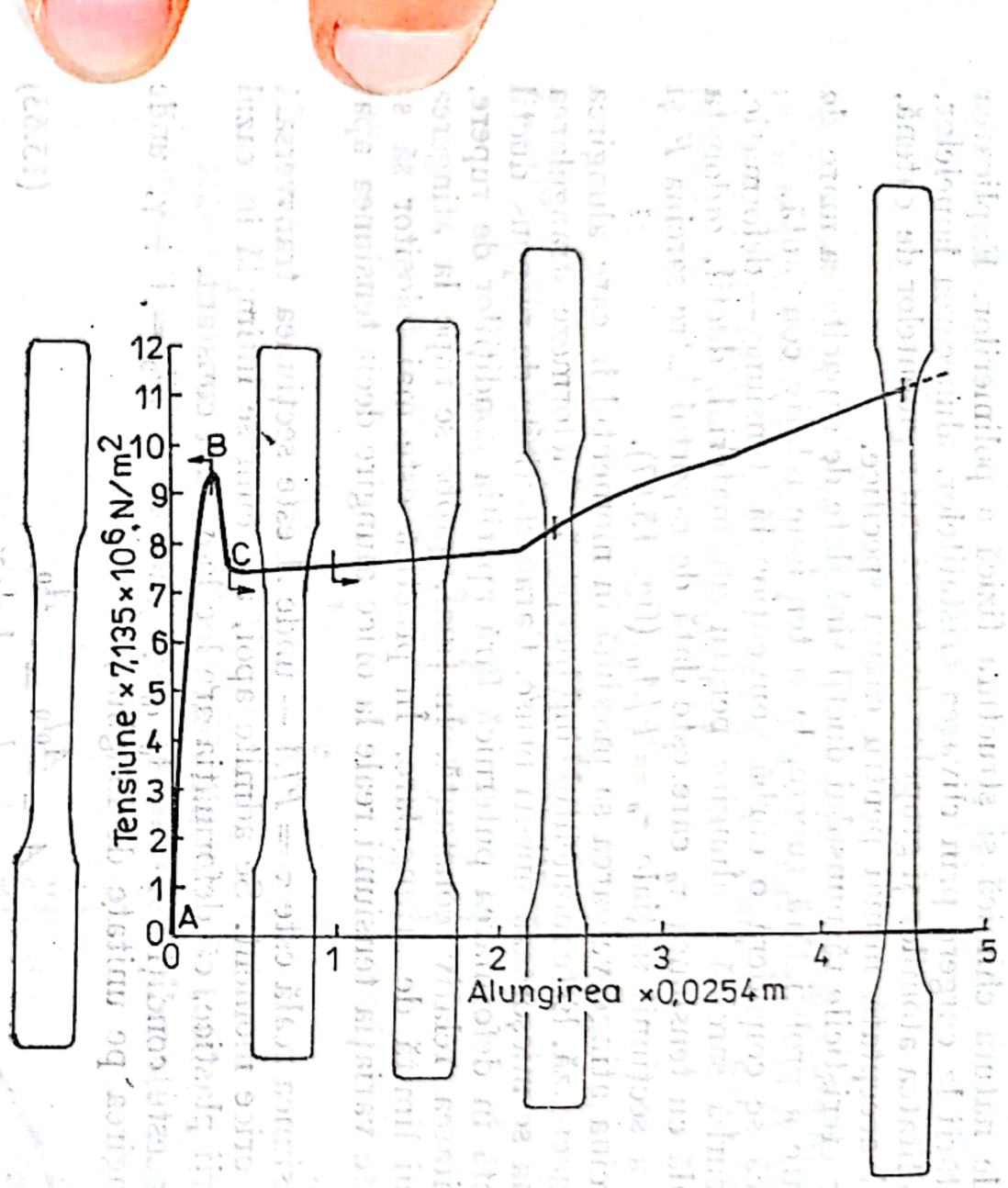


Fig. 15.66. Comportarea ductilă la solicitare de alungire a unei probe de poli(carbonat de bisfenol A).

Scanned with OKEN Scanner

dentă de natura chimică și structura fizică a polimerilor. Explicarea comportării la curgere prin clivarea cristalitelor, alunecarea lamelelor, ori mobilitatea atomilor și grupelor de atomi sau segmentelor de catenă, poate fi acceptată numai pentru cazuri specifice.

Caracteristicile răspunsului ductil sînt date de capacitatea mare de deformare a probei fără rupere, la o tensiune relativ constantă.

Dacă se consideră o curbă convențională tensiune — deformație, sau o curbă sarcină — alungire pentru un material ductil, ordonata este egală cu tensiunea τ_a care este dată de raportul între sarcina F și aria A_0 a secțiunii inițiale $\tau_a = F/A_0$ (fig. 15.67).

Sarcina atinge valoarea sa maximă în momentul în care alungirea probei încetează. Este momentul cînd începe să se deformeze strangularea și sarcina se micșorează uneori brusc. Caracteristicile de răspuns ductil se reflectă în deformarea puternică fără apariția condițiilor de rupere, la solicitarea relativ constantă. În final, proba se rupe la atingerea punctului limită de strangulare. În practică este mai folositor să se reprezinte variația tensiunii reale la orice alungire decît tensiunea aparentă τ_a.

Tensiunea reală este $\tau = F/A$ — unde A este secțiunea transversală reală în orice moment. Se admite apoi, așa cum se întîmplă în cazul deformării plastice, că deformația are loc la volum constant.

În aceste condiții, $A \cdot l = A_0 \cdot l_0$, și dacă se ia $l/l_0 = 1 + \gamma$, unde γ — alungirea pe unitate de lungime,

$$A = \frac{A_0 l_0}{l} = \frac{A_0}{1 + \gamma} \tag{15.63}$$

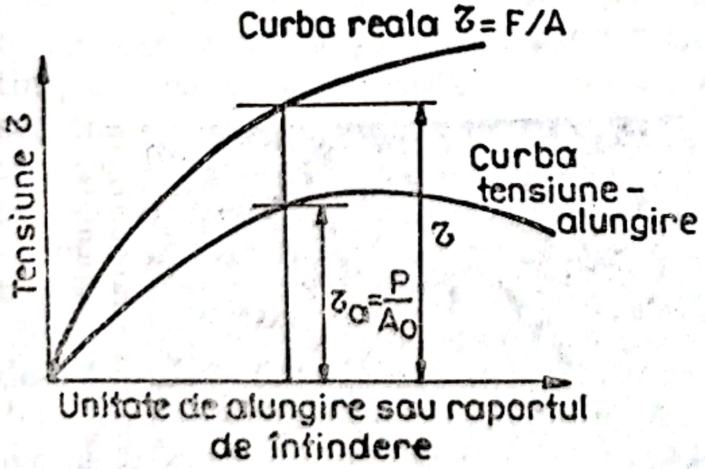


Fig. 15.67. Comparație între curba tensiune-alungire și curba reală tensiune-alungire.

Tensiunea reală este:

$$\tau = \frac{F}{A} = \frac{(1 + \gamma)F}{A_0} = (1 + \gamma)\tau_0 \tag{15.64}$$

Scanned with OKEN Scanner

De aici rezultă:

$$F = \frac{A_0 \tau}{1 + \gamma} \tag{15.65}$$

Se ajunge la τ_1, tensiunea reală ca funcție de γ, deci la stabilirea curbei reale tensiune — deformație; F poate fi calculat pentru orice valoare a alungirii. În particular, F_{max}, solicitarea maximă este corelată direct la tensiunea aparentă prin relația:

$$\tau_a = \frac{F}{A_0} \tag{15.66}$$

F_{max} este definit prin condiția $dF/d\gamma = 0$ din

$$\frac{dF}{d\gamma} = \frac{A_0}{(1+\gamma)^2}\left[1 + \gamma \frac{d\tau}{d\gamma} - \tau\right] = 0 \tag{15.67}$$

sau

$$\frac{d\tau}{d\gamma} = \frac{\tau}{1+\gamma} \tag{15.68}$$

Măsurarea sau stabilirea tensiunii limită sau finale se realizează prin *metoda Considère*, din curba tensiune reală — deformație (fig. 15.68).

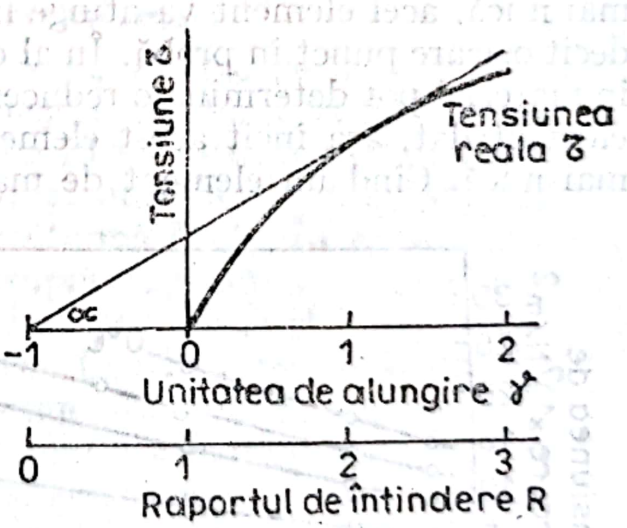


Fig. 15.68. Determinarea tensiunii limită cu ajutorul metodei Considère.

Tensiunea limită se obține cînd tangenta la curba tensiune — deformație $d\tau/d\gamma$ este dată de dreapta care trece prin punctul —1 de pe axa deformației. Unghiul α din construcția lui Considère este definit prin:

$$\frac{d\tau}{d\gamma} = \frac{\tau}{1+\gamma} = \frac{\tau}{R} \tag{15.69}$$

unde R — raportul de etirare.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru materialele plastice ductile, tensiunea limită este controlată în întregime de curba tensiune — deformație, fără nici o dependență de proprietățile de rezistență ale acestora, cu condiția ca ruperea să nu aibă loc înainte ca sarcina maximă corespunzătoare la $d\tau/d\gamma = \tau/1 + \gamma$ să fie atinsă.

Din aceste motive, tensiunea de curgere constituie o proprietate foarte importantă a materialelor plastice. De fapt, tensiunea de curgere indică limita practică de utilizare, mai degrabă decît ruperea limită, numai dacă materialul plastic cedează prin rupere fragilă.

Tensiunea de curgere s-a găsit că este ușor dependentă de viteza de deformare după o relație simplă de forma [207—209]:

$$\tau_c = A + B \log \dot{\gamma} \qquad (15.70)$$

unde: τ_c este tensiunea de curgere;

$\dot{\gamma}$ — viteza de deformare impusă, obișnuit este menținută constantă;

A și B—constante empirice.

Un exemplu al variației tensiunii de curgere funcție de viteza de deformare impusă pe un domeniu larg de viteze se prezintă în fig. 15.69.

Există două modalități de a explica inițierea și formarea strangulării. Într-un prim caz, dacă la o sarcină aplicată, un element este supus la o tensiune reală mai mare, deoarece aria secțiunii sale transversale este mai mică, acel element va atinge limita elastică la o tensiune mai mică decît oricare punct în probă. În al doilea rînd, proprietățile de fluctuație în material pot determina o reducere locală a tensiunii de curgere într-un element dat, așa încît acest element atinge limita elastică la o tensiune mai mică. Cînd un element de material a atins limita sa elastică, este

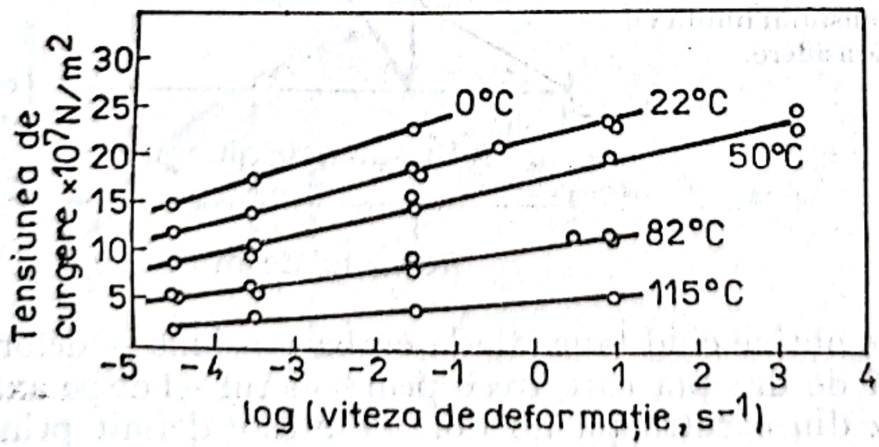


Fig. 15.69. Variația tensiunii de curgere în funcție de viteza de deformație pentru poli(metil metacrilat) la cîteva temperaturi (deformare prin compresie uniaxială).

mai ușor să se continue deformarea în întregime în interiorul acestui element deoarece el are o rigiditate efectivă mai mică decît elementele de material din jur. Prin urmare, deformarea probei mai departe este însoțită de tensionare, numai într-o singură regiune, și astfel apare

Scanned with OKEN Scanner

strangularea. Deformația localizată va continua pînă la accentuarea efectivă a rigidității elementului în partea finală a curbei tensiune — deformație (fig. 15. 70).

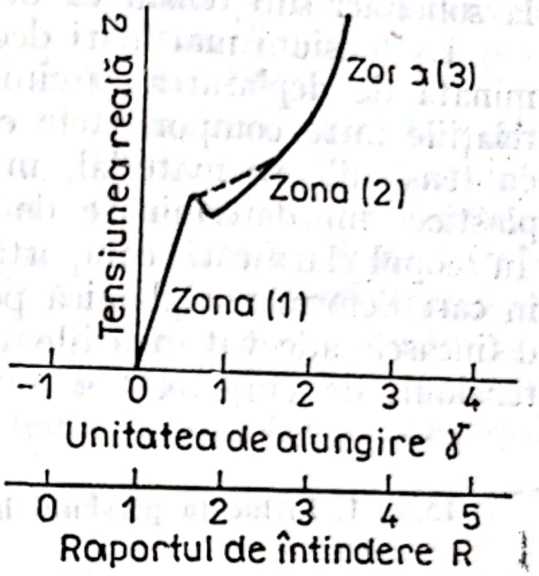


Fig. 15.70. Variația deformației funcție de tensiunea reală în procesul de întindere la rece a unui polimer [210]:

——— variația deformației funcție de tensiunea inițială (se formează strangularea); ····· variația deformației funcție de tensiunea reală.

La atingerea punctului final, deformația se strangulează în elementul puternic tensionat și pentru dezvoltarea în continuare a alungirii probei, noi elemente de material vor fi reduse la punctul lor de curgere. În acest mod, strangulările se propagă de-a lungul probei, pe măsură ce noi elemente de material sînt aduse în stare de rigidizare, stare care depășește limita elastică a materialului nedeformat.

Adesea formarea strangulării se consideră că începe ca urmare a creșterii locale a temperaturii sub influența tensiunii la întindere. De exemplu, viteza de deformare de ordinul a 10^{-2} s^{-1} ridică brusc temperatura în regiunea strangulării, ca rezultat al unei încălziri adiabatice [210—212] sau al unui proces de curgere izotermă [213]. În acest sens, cercetările lui Vincet atrag atenția asupra faptului că solicitarea polimerilor într-o direcție, nu poate fi apreciată prin descreștere în panta curbei tensiune reală — deformație, deoarece fiecare element al materialului nu urmează aceeași curbă tensiune — deformație, datorită faptului că tensiunea pentru inițiere este mai mare decît cea pentru propagarea înmuierii. De aici rezultă că nu este posibil să se dea o explicație completă formării strangulării în termenii construcției Considere pe baza curbei tensiune reală — deformație [213, 214].

Deși comportarea la curgere este dependentă de temperatură și viteză de deformare, s-a stabilit că în condiții alese convenabil, tensiunea de curgere poate fi măsurată satisfăcător cu ajutorul criteriilor convenționale de curgere [215].

De reținut că relativ numeroasele criterii pentru stabilirea curgerii nu coincid în privința rezultatelor experimentale.

Teoria plasticității în formularea cea mai simplă nu conține timpul ca variabilă și neglijează orice caracteristici de comportare care au loc sub limita elastică. Se admite că în cazul unui material plastic rigid, la solicitări sub tensiunea de curgere, τ_c, nu apare nici o deformare.

La tensiuni mai mari decît cea de curgere, deformația este determinată de deplasarea sarcinii aplicate. În comportarea plastică, deși relațiile între componentele creșterii deformației plastice, se corelează cu tensiunile în material, mărimile absolute ale creșterii deformației plastice sînt determinate de deplasarea sarcinii aplicate din exterior. În scopul clarificării comportării plastice, se definesc situațiile tensiunii în care deformarea plastică poate să se producă și apoi se caută să se definească adecvat relațiile creșterii deformației plastice în termenii tensiunii de curgere.

15.5.1.1. Influența presiunii hidrostatice asupra curgerii

Ainbinder, Laka și Maiors au cercetat comportarea la solicitare la o serie de polimeri, observînd că atît modulul cît și rezistența la curgere au crescut cu creșterea presiunii hidrostatice și cu gradul de amorficitate al materialelor [216].

Creșteri mari în ductilitate sub influența presiunii hidrostatice s-au remarcat la polipropilenă și polistiren [217, 218]. S-a determinat de exemplu comportarea sarcină — alungire la tensionarea polistirenului în funcție de presiunea hidrostatică, cuprinsă între presiunea atmosferică și 6 Kbari. La presiunea atmosferică, polimerul manifestă o comportare fragilă la întindere, pentru ca de la 3 Kbari înainte, polimerul să devină ductil și să formeze strangulare sub sarcină. În această regiune de ductilitate, tensiunea de curgere crește liniar cu ridicarea presiunii. Modificări însemnate s-au observat la presiuni pînă la 7 Kbari, în cazul poli(metilmetacrilatului), poli(etilentereftalatului) cristalin și poli(etilenei) [219].

Se pot obține informații de detaliu cercetînd deformația sub influența unor solicitări mai complexe cu aplicarea principiului „normalității" pentru incrementul deformației plastice.

15.5.1.2. Dependența curgerii de temperatură și viteza deformației

În general, se admite că materialele plastice nu sînt plastice ideale. Cu toate acestea, dacă temperatura și viteza de deformare se mențin constante și se aleg asemenea condiții de solicitare încît să nu apară încălzire adiabatică, comportarea la curgere poate fi ameliorată în termenii teoriilor care se referă la un material plastic ideal.

Scanned with OKEN Scanner

S-a observat că regiunea unde începe curgerea este mărginită de tranziții fragil — ductile la temperaturi scăzute și de tranziție sticloasă la temperaturi ridicate. Mărind viteza de deformare crește tensiunea de curgere fără a influența mai mult tranziția fragil — ductilă care controlează limita inferioară a comportării la curgere, A n d r e w s și colab. au studiat limita superioară a acestui proces [220].

În fig. 15.71 se prezintă variația tensiunii de curgere în funcție de temperatură și viteza deformării pentru poli(metilmetacrilat). Se observă că s-au obținut niște drepte care indică o dependență mai pronunțată de temperatură, la viteze mai mari de deformație. Prin extrapolare, la tensiunea de curgere zero, dreptele converg către valoarea de 110°C, care este foarte aproape de temperatura de tranziție a acestui polimer. Rezultate asemănătoare se obțin dacă se urmărește variația tensiunii de întindere (etirare) în funcție de temperatură. Cu aceste rezultate,

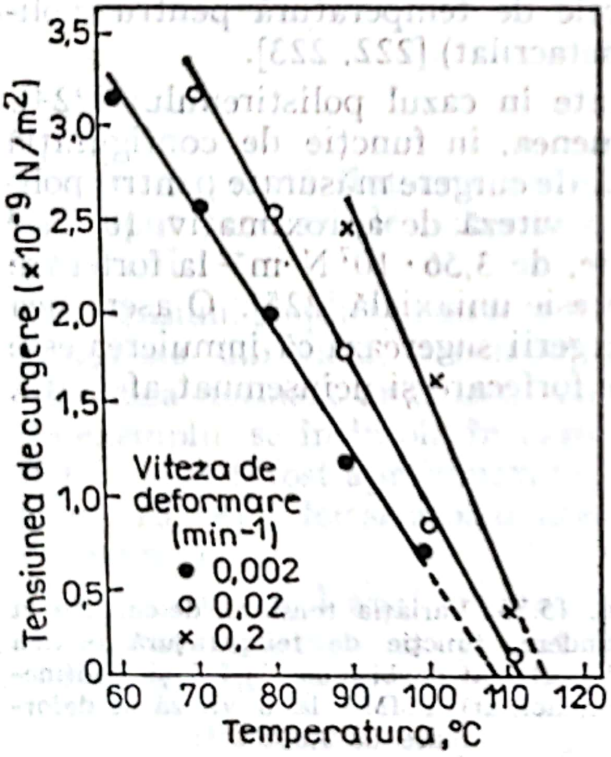


Fig. 15.71 Variația tensiunii de curgere funcție de temperatură și viteză de deformare pentru poli(metilmetacrilat).

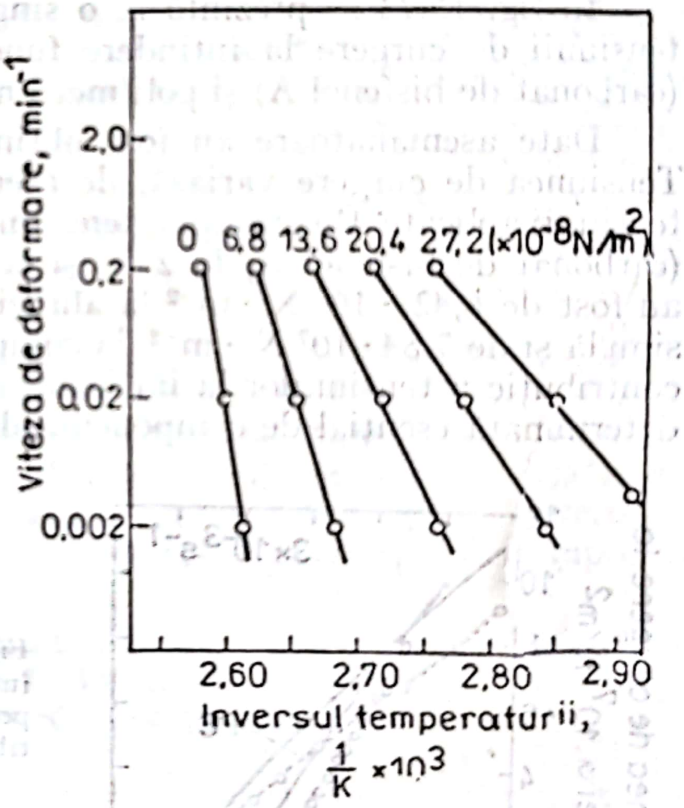


Fig. 15.72. Variația vitezei de deformare funcție de inversul temperaturii la diferite valori ale tensiunii de curgere pentru poli(metilmetacrilat).

Andrews analizează variația vitezei de deformare funcție de temperatură și de valorile tensiunii de curgere și de întindere pentru poli(metilmetacrilat). În fig. 15.72 se prezintă aceste dependențe pentru viteza de deformare, temperatura și tensiunea de curgere.

Scanned with OKEN Scanner

Utilizînd datele obținute, A n d r e w s și colab. stabilesc că dependența energiilor de activare a proceselor de curgere în cazul poli(metilmetacrilatului) depind de nivelul tensiunii aplicate, și sînt cuprinse între 50 — 300 Kcal/mol. Valoarea maximă de 300 Kcal/moli se înregistrează la o tensiune egală cu zero, pentru ca odată cu creșterea acesteia la peste $25 \cdot 10^{-9} N \cdot m^{-2}$ energia de activare să coboare la valori în jur de 50 Kcal/mol. Se interpretează aceste dependențe ca rezultat al interacțiunii proceselor moleculare care conduc la înmuiere și curgere.

R e e și E y r i n g au corelat într-o relație de forma unui sinus hiperbolic tensiunea de curgere, temperatura și viteza de deformare [221]:

$$\tau_c/T = \sum_i \sin h^{-1} \{(C_i \dot{\gamma}/T) \exp (B_i/T)\} \qquad (15.71)$$

unde T este temperatura; A_i, B_i, C_i — constante.

În fig. 15.73 se prezintă la o singură viteză de deformare variația tensiunii de curgere la întindere funcție de temperatură pentru poli(carbonat de bisfenol A) și poli(metil metacrilat) [222, 223].

Date asemănătoare au fost obținute în cazul polistirenului [224]. Tensiunea de curgere variază, de asemenea, în funcție de configurația tensiunii aplicate. De exemplu, tensiunile de curgere măsurate pentru poli(carbonat de bisfenol A) la 25°C și la o viteză de aproximativ 10^{-3} s^{-1} au fost de $6{,}42 \cdot 10^7$ N $\cdot m^{-2}$ la alungire, de $3{,}56 \cdot 10^7$ N $\cdot m^{-2}$ la forfecare simplă și de $7{,}84 \cdot 10^7$ N $\cdot m^{-2}$ la compresie uniaxială [225]. O asemenea contribuție a tensiunilor la inițierea curgerii sugerează că înmuierea este determinată esențial de componenta de forfecare și neînsemnat afectată,

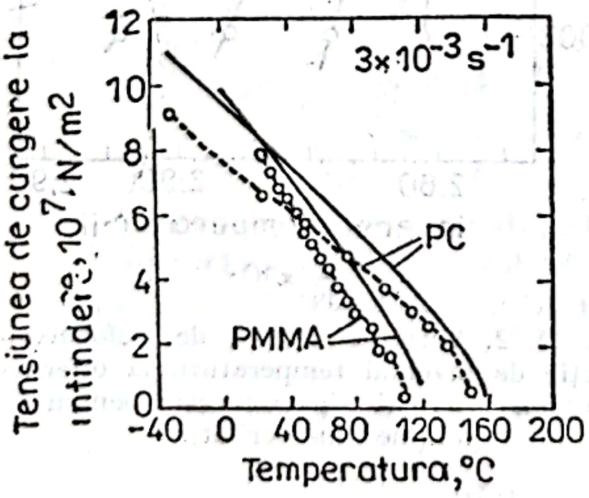


Fig. 15.73. Variația tensiunii de curgere la întindere, funcție de temperatură pentru poli(carbonat de bisfenol A) PC și poli(metilmetacrilat) PMMA la o viteză de deformare de 0,003 s^{-1}:

—— valori calculate; ····· valori experimentale.

de componenta normală a tensiunii de întindere sau compresie la solicitarea de forfecare. S-a găsit că efectul tensiunii normale asupra înmuierii este de aproximativ 1/10 din cel al tensiunii de forfecare.

Scanned with OKEN Scanner

Whitney și Andrews au delimitat suprafața de curgere pentru polistiren deformat la 22°C și la o viteză de 10^{-4} s^{-1}, în funcție de configurația tensiunilor [226] (fig. 15.74).

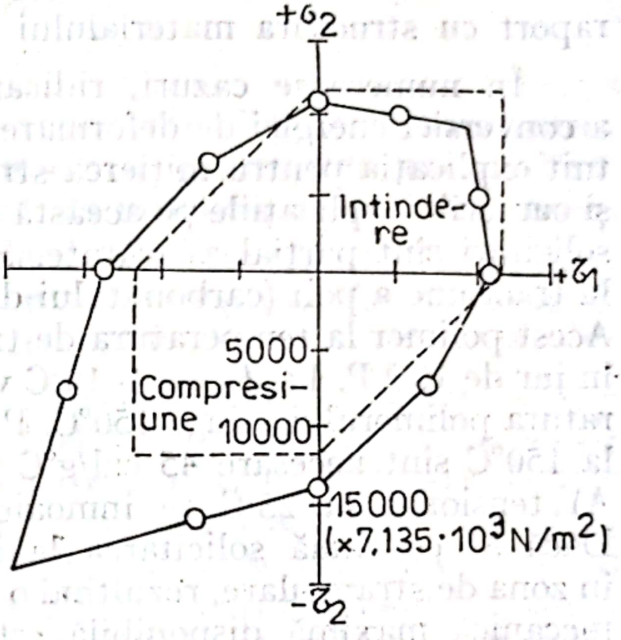


Fig. 15.74. Delimitarea zonei de curgere pentru polistiren deformat la 220°C și o viteză de $10^{-4}s^{-1}$, în planul tensiunilor τ_1 și τ_2.

În diagramă sînt reprezentate tensiunile principale τ_1 și τ_2 la care a început procesul de înmuiere sub influența diferitelor configurații ale solicitării.

Tensiunile aplicate au fost, tensiunea uniaxială (întindere), torsiune, compresie uniaxială, tensiune biaxială și compresie biaxială. Dacă tensiunea normală ar fi avut un efect neglijabil asupra înmuierii, cum de exemplu se întîmplă în cazul celor mai multe metale, suprafața de înmuiere ar fi fost aproximativ simetrică față de origine (linia întreruptă în fig. 15. 74) în loc să aibă o direcție oblică față de regiunea de compresie a diagramei.

Pentru cazul analizat, tensiunile de curgere în condițiile de viteză și temperatură menționate sînt de $7{,}135 \cdot 10^7$ $N \cdot m^{-2}$ la întindere, $4{,}28 \cdot 10^7$ $N \cdot m^{-2}$ la torsiune și $9.63 \cdot 10^7$ $N \cdot m^{-2}$, la compresie.

15.5.1.3. Înmuierea și curgerea materialelor plastice amorfe

Materialele plastice pot fi considerate drept lichide vîscoase cu o vîscozitate în jur sau peste 10^{-15} P. La înmuiere, ele își micșorează vîscozitatea de la 10^{11} P la încercările de tracțiune după ASTM D—638 pînă la 10^6P, în încercările la impact după metoda IZOD (ASTM D — 256). Se pot formula trei ipoteze în explicarea acestor modificări. Prima se bazează pe conversia energiei mecanice în energie termică, a doua pe

Scanned with OKEN Scanner

acțiunea tensiunilor care micșorează interacțiunea dintre atomii și moleculele în stare sticloasă (amorfă) a materialelor plastice și a treia se referă la posibilitatea de a se induce o reorganizare a moleculelor în starea sticloasă a materialelor plastice sub influența solicitărilor, în raport cu structura materialului în stare fluidă.

În numeroase cazuri, ridicarea locală a temperaturii ca urmare a conversiei energiei de deformare mecanică în energie termică, a constituit explicația pentru inițierea strangulării și, în consecință, a înmuierii și curgerii. Explicațiile pe această cale a fenomenelor care apar la diferite solicitări sînt parțial adevărate. Să urmărim, de exemplu, comportarea la tracțiune a poli (carbonatului de bisfenol A) în intervalul 25 — 150°C. Acest polimer la temperatura de tranziție sticloasă (T_v) are vîscozitatea în jur de 10^{13} P. La $T_v = +10$°C vîscozitatea scade la 10^{11} P, iar temperatura polimerului atinge 150°C. Pentru creșterea temperaturii de la 25°C la 150°C sînt necesare 45 cal/g°C [227, 228]. Poli(carbonatul de bisfenol A) tensionat la 25 C se înmoaie discontinuu formînd o strangulare. Dacă se continuă solicitarea la întindere, treptat restul probei trece în zona de strangulare, rezultînd o deformare uniformă de 65% — energia mecanică maximă disponibilă este dată de produsul dintre tensiunea de curgere și deformația de 65%; echivalentul termic al acestei energii mecanice este de aproape 8 cal/g. Această cantitate de căldură este cu 1/5 mai mică față de aceea necesară creșterii temperaturii de la 25 la 150°C. De aici concluzia după care afirmația că înmuierea și formarea strangulării este rezultatul încălzirilor locale, trebuie formulată cu prudență.

A doua modalitate de explicare a înmuierii, se bazează pe micșorarea energiilor de interacțiune dintre atomi, molecule, segmente de atomi și catene, în polimerii în stare sticloasă, sub influența solicitărilor relativ mari, care provoacă linii de dizlocare în material, rearanjări ale elementelor conformaționale asemănătoare celor care apar în timpul fluajului [229].

Efectul tensiunii de forfecare τ ar putea fi descris din nou printr-o sumă de termeni de sinusuri hiperbolice, fără un factor comun și ca în cazul fluajului, cea mai bună aproximare a unui termen la sumă ar conține probabil factorul sin $h\{a\,\tau/T\}$. Evident mai mulți termeni ar permite realizarea unei coincidențe empirice mai bune la sumă. La tensiuni mari, cînd $a\tau/T$ devine mare 2 sin h $\{a\tau/T\}$ devine aproximativ egal cu exp $\{a\tau/T\}$. Viteza de curgere $\dot{\gamma}_c$ devine atunci proporțională cu:

$$\dot{\gamma}_c \propto \sin h\,\{a\,\tau_c/T\} \approx \frac{1}{2}\exp\{a\tau_c/T\} \qquad (15.72)$$

Scanned with OKEN Scanner

sau în final:

$$\tau \simeq A + B \log \dot{\gamma}_c \qquad (15.73)$$

unde τ_c este tensiunea de forfecare la curgere;

a, A, B — constante.

Relația de mai sus, asemănătoare relației (15.70), se verifică foarte bine cu datele experimentale, la înmuierea și curgerea materialelor plastice, precum și în cazul solicitărilor de întindere sau de compresie.

Tensiunea de întindere prin creșterea „volumului liber" amplifică procesul de curgere, în timp ce componenta de compresie, forțînd moleculele să se apropie, frînează curgerea [209, 230, 231].

În sfîrșit, înmuierea și curgerea se explică prin modificarea structurii materialelor plastice în stare sticloasă, care sub influența solicitărilor devin asemănătoare lichidelor. La solicitări de forfecare, forțele interatomice din materialul plastic se reorganizează într-o nouă stare de echilibru. În perioada realizării noului echilibru, se dezvoltă structuri asemănătoare lichidelor. Explicația înmuierii în această manieră, diferă față de cele expuse anterior, prin presupunerea explicată a modificării structurii fizice a materialelor în astfel de procese.

Deasupra temperaturii de tranziție sticloasă, T_v, moleculele sînt în echilibru în privința conformației lor rotaționale și a distribuției dintre stările *cis* și *trans*, în conformitate cu distribuția lui Boltzmann. Fracțiunea de legături, avînd conformația *cis* la temperatura T este dată atunci de relația:

$$\chi_{ech} = \exp\{-\Delta E/kT\}[1 + \exp\{-\Delta E/kT\}], \; T \geqslant T_v \qquad (15.74)$$

unde: χ_{ech} este distribuția la echilibru;

ΔE — diferența de energie între energia intramoleculară apropiată moleculei izolate și energia intermoleculară care însoțește tranziția din starea trans în *cis* și care, în general, reduce eficacitatea împachetării moleculare;

k — constanta lui Boltzmann.

Cu cît temperatura T este mai ridicată, cu atît predomină conformația *cis*. Totuși, la T_v, conformațiile se imobilizează (îngheață) și pentru temperaturi mai mici decît T_v fracțiunea de conformații *cis* este dată de ecuația (15.74), în care temperatura T se înlocuiește cu T_v:

$$\chi_v = \exp\{-\Delta E/kT_v\}/[1 + \exp\{-\Delta E/kT_v\}], \quad T \leqslant T_v \qquad (15.75)$$

unde: χ_v este distribuția moleculelor în starea sticloasă a polimerului.

Scanned with OKEN Scanner

Energia conformațională depinde de orientarea moleculară în raport cu tensiunea de forfecare. Pentru o serie de molecule orientate întîmplător, diferența de energie conformațională scade alături de tensiune, pentru jumătate din acestea și crește pentru cealaltă jumătate [224, 232].

Datorită dependenței strînse a vîscozității de modul de aranjare a catenelor în apropierea tranziției sticloase, viteza la care o legătură își schimbă conformația ca răspuns la solicitările aplicate, depinde de faptul dacă răspunsul conformațional tinde către realizarea unei stări de agregare sticloase, sau către o stare de agregare fizică lichidă (topitură).

În condiții termodinamice strict delimitate, toate fracțiile de conformații *cis* care există printre mulțimea de molecule orientate inițial la întîmplare, sînt controlate de relația:

$$\chi_{max} = \frac{k\,T}{2V\tau}\left\{\ln\frac{1+\exp\{-(\Delta E - V\tau)/kT\}}{1+\exp\{-\Delta E/kT_v\}} + \right.$$
$$\left. + \left(\frac{v\tau}{kT} + \frac{\Delta E}{kT} - \frac{\Delta E}{kT_v}\right)\frac{\exp\{-\Delta E/kT_v\}}{1+\exp\{-\Delta E/kT_v\}}\right\}.$$

unde v este volumul mediu al segmentului de catenă care conține numai două legături necoliniare.

Aceasta este fracția maximă de conformație *cis*, care la o tensiune dată, s-ar putea induce în starea sticloasă (amorfă) la temperatura T. Se consideră că aceasta reprezintă structura materialului plastic la limita de elasticitate.

O aproximație a structurii materialelor plastice, induse prin aplicarea unei tensiuni, care permite o estimare a proprietăților lor, este starea fizică de agregare, care dispune de temperatura de vibrație T și o temperatură internă de rotație θ_1, care este aleasă așa fel încît să permită existența în sistem a unui echilibru a fracțiilor de conformație *cis* la o tensiune egală cu zero. Vîscozitatea sistemului într-o asemenea situație este dată de relația:

$$\eta = \eta_v \exp\left\{2{,}303\left[\left(\frac{C_1 \cdot C_2}{\theta_1 - T_v + C_2}\right)\left(\frac{\theta_1}{T}\right) - C_1\right]\right\} \qquad (15.77)$$

Aceasta este *ecuația de bază a lui WLF* la care se ajunge cînd $\theta_1 = T$. În această ecuație, η_v este vîscozitatea la starea de tranziție sticloasă, apreciată ca fiind de ordinul 10^{13} P de către Miller și $10^{14,6}$ P de către Condon [233, 234], iar C_1 și C_2 sînt *coeficienții WLF* care au valorile nominale de 17,44 și respectiv 51,6°C.

Tensiunile de curgere pentru diferiți polimeri pot fi calculate cu ajutorul ecuațiilor (15.76) și (15.77) [233]. Parametrii necesari sînt: v,

Scanned with OKEN Scanner

ΔE, T_v, C_1, C_2, și η_v. Toți acești parametri sînt bine definiți, cu excepția diferenței de energie ΔE, care poate fi acceptată, pe baza modelului bi — rotațional pentru tranziția sticloasă ca fiind egală cu 3,81 T_v cal/mol [234, 235].

15.5.1.4. Înmuierea și curgerea materialelor plastice cristaline

Întrucît formațiunile cristaline — cristalitele — sînt dispuse într-o matrice necristalină — formațiuni asociate adesea între ele prin legături intercristaline, înmuierea și curgerea materialelor plastice cristaline, se referă atît la deformațiile domeniului cristalin cît și necristalin. În practică se obțin proprietăți de rezistență cu atît mai ridicate cu cît densitatea legăturilor intercristaline este mai mare.

Deformațiile în domeniile cristaline depind de morfologia aglomerărilor cristaline sferulite, hidrite, dendrite, lamele, cristale fibroase, cît și de configurația ochiului cristalin în cazul microcristalilor. Examinarea deformației de înmuiere și curgere privește deci pe de o parte sistemul bifazic cristalin — amorf și pe de altă parte numai faza cristalină, sub forma lamelelor.

Deformațiile în interiorul rețelelor necristaline, între sferulite, au loc aproape totdeauna cînd materialele plastice cristaline sînt tensionate. Se observă că sferulitele sînt mult mai puțin deformate la întindere în comparație cu matricea amorfă. De ex. după o alungire de 50% a unei probe de polibutenă — 1, sferulitele s-au alungit nuami cu 44% [236]. Pe de altă parte, C r y s t a l și H a n s e n au arătat că într-o probă de nylon 6,6 alungită cu 400%, sferulite cu diametrul de 50 μm s-au extins numai cu 180% și s-au contractat lateral cu 40% [237]. În fig.15.75 se prezintă imaginea la microscopul electronic a suprafeței unei probe de poli(2,6 difenil — 1,4 fenilen oxid), deformată prin forfecare simplă și în care se observă clar, sferulite mai puțin afectate decît proba în totalitate. Se disting, de asemenea, pe această microfotografie, liniile care înconjoară sferulitele și care marchează zonele de curgere.

Rețeaua necristalină în interiorul sferulitelor pare, de asemenea, că este deformată prin curgere, ca urmare probabil a unei alunecări intermoleculare. N a k a f u k u și alții dovedesc faptul că alunecarea interlamelară în polietilenă este mai puțin liberă în comparație cu cea care are loc între sferulite la —10°C și mai jos [238]. La temperaturi mai ridicate, (ex. 9°C) cele două faze se deformează aproximativ în aceeași măsură. Alunecarea interlamelară explică în mare măsură înmuierea și curgerea zonelor cristaline. Un astfel de proces a fost obser-

Scanned with OKEN Scanner

vat la deformarea poli(clor — trifluor etilenei) sub —30°C [238] și poli(oxietilenei) la 125°C, la o deformare de alungire cuprinsă între 10—35% [239].

Fig. 15.75. Imaginea la microscopul electronic, a suprafeței unei probe cristaline de poli(2,6 difenil 1,4-fenilenoxid), deformat prin forfecare.

Cu excepția legăturilor intercristaline, caracteristicile de înmuiere și curgere ale domeniilor necristaline sînt asemănătoare cu ale polimerilor complet amorfi. Legăturile intercristaline vor determina o frînare la deformare a zonelor necristaline. Aceste legături se alungesc sub sarcină, pe seama polimerului extras din zonele cristaline. În fig. 15.76

Scanned with OKEN Scanner

se prezintă imaginea unui film de polietilenă la care se disting legăturile între zonele cristaline [240].

Sub acțiunea tensiunilor de forfecare au loc, de asemenea, în regiunile cristaline, alunecări de-a lungul axei moleculare, concomitent

Fig. 15.76. Imaginea la microscopul electronic, a unui film subțire de polietilenă. Se observă numeroase legături intercristaline în interiorul sferulitelor și între acestea.

cu rotația cristalului, deformarea axelor acestuia și transformări de fază [241—243].

H a n s e n și R u s n o c k consideră că alunecarea de-a lungul axei moleculare, cuplată cu rotația unui cristal ar putea constitui un mecanism posibil de deformație a zonelor cristaline. În acest proces are loc o înclinare a axei moleculare față de planul lamelelor, în timp ce lamela se subțiază și se alungește (fig. 15.77) [244].

Alunecarea de-a lungul axei moleculare, cuplată cu rotația cristalului lamelar, pare să fie cauza deformării la tensionare a polioximetilenei la 125°C [239], precum și în polietilenă [245].

Instalarea alunecării, respectiv a curgerii în polimerii cristalini, s-ar datora pe de altă parte unor dizlocări, unor imperfecțiuni în la-

melele cristaline și chiar în ochiul cristalin, imperfecțiuni datorate capetelor de catenă, incluse în cristal [246—248].

Un alt tip de deformație a cristalului, sesizat adesea în cazul polietilenei, este transformarea de fază. S-a observat că monocristalii de

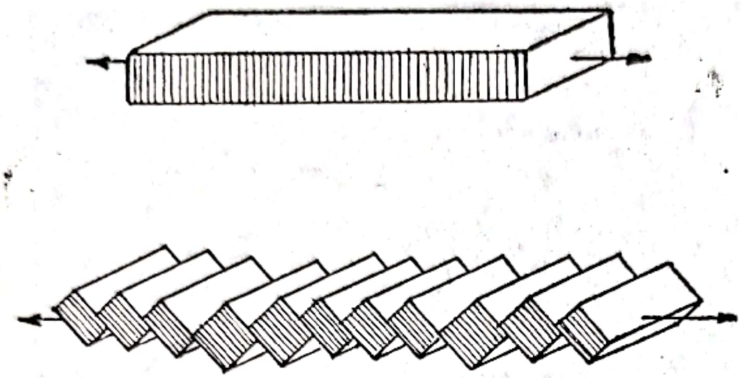


Fig. 15.77. Alungirea și subțierea unei lamele ca urmare a alunecării de-a lungul axei moleculare.

polietilenă tensionați de-a lungul axei celei mai mari a unității celulare ortorombice, se transformă în unități celulare monoclinice [243]. Procesul este reversibil sub acțiunea factorilor de detensionare sau la încetarea solicitării; forma monoclinică (cristal deformat) tinde să revină la forma ortorombică [249].

La tensionarea unui sferulit, se observă zone diferențiate de deformare. În zona polară a unui agregat cristalin, de exemplu polioxietilenă, benzile lamelare se extind simultan și se subțiază cu cît axele moleculare se înclină față de axa lamelei cristaline. În zona ecuatorială, panglicile lamelare se comprimă de-a lungul axei lor și la o alungire a sferulitelor de la 15 la 50%, lamelele se încovoaie și tind să se rupă. Pentru deformații pînă la 20%, modificările în structura masei de polimer sînt complet reversibile în urma tratamentelor termice (detensionare); la o deformare de peste 20%, reversibilitatea se diminuează [239].

Deformațiile cristalului care întovărășesc alungirea sferulitelor de polietilenă, sînt mult mai complicate în cazul polioxietilenei, care cristalizează hexagonal. Polietilena cristalizează cu axa cea mai mare a lamelei, de-a lungul axei panglicilor lamelare și alungirea acestora, provoacă transformări de fază care se transmit pînă la unitatea celulară monocilnică [250]. Panglicile lamelare se alungesc numai cu circa 3% și mai departe, deformațiile par a fi elastice pînă în regiunea solicitărilor mari, cînd lamela începe să se dezintegreze. Are loc în același timp distrugerea sferulitelor, din care la limita de rezistență rămîn microfibrilele formate din aglomerări de blocuri lamelare [251].

Aceste deformații ale cristalului se combină cu alunecarea interlamelară și intersferulitică, transversal pe straturile necristaline,

Scanned with OKEN Scanner

pentru a produce înmuierea și curgerea în materialele plastice cu structuri cristaline.

15.5.2. Răspunsul fragil

Răspunsul fragil la solicitări, poate fi considerat, de asemenea, ca un efect de activare sub acțiunea tensiunii, a fisurilor și microfisurilor care obișnuit se observă la suprafața materialului plastic, perpendicular pe direcția solicitării (fig. 15.78).

Materialele plastice cu comportare fragilă la solicitări se opacizează datorită numeroaselor difracții ale lumiinii în interiorul microcavităților. În ciuda proliferării fisurilor în probă, dependența tensiune — deformație la deformare constantă se realizează aproximativ după o dreaptă, cu creșterea rapidă a solicitării, odată cu deformarea. La o solicitare suficient de ridicată (limită) una sau mai multe fisuri se rup, proba cedează în două sau mai multe fragmente și tensiunea tinde la zero.

Răspunsul fragil sau ductil al unui material plastic depinde în esență de modul cum reacționează mai ușor polimerul la cele mai mici solicitări, depinde în final de condițiile de deformare — adică de viteza de deformare, temperatură și configurația solicitărilor.

În legătură cu aceste aspecte, se reține următoarele precizări: cu cît viteza de deformare este mai mare, cu atît este mai probabil ca materialul plastic să aibă o comportare fragilă la solicitare. Tensiunile care inițiază atît răspunsurile ductile, cît și cele fragile cresc cu viteza de deformare. Totuși, tensiunile care inițiază răspunsul ductil par să crească ușor mai repede. Pentru o temperatură și o configurație a

Fig. 15.78. Comportarea fragilă — caracteristică a unei probe de poli(carbonat de bisfenol A), fisurat snb sarcină în prezența alcoolului.

Scanned with OKEN Scanner

solicitărilor date, există probabil o viteză critică, deasupra căreia un anume material plastic devine sfărîmicios și sub care se comportă ductil. Este de subliniat că valorile acestor viteze critice sînt dificil de stabilit. Tensiunile care determină comportarea ductilă sau fragilă, dezvoltîndu-se aproape în paralel, provoacă incertitudini în privința stabilirii valorii critice a solicitărilor.

Totuși, cu cît temperatura la care are loc deformarea va fi mai ridicată, cu atît mai probabil va fi indus un răspuns ductil al materialului plastic. Și în acest caz, trebuie de reținut că pentru o viteză dată și o anumită configurație a tensiunilor există o temperatură critică deasupra căreia materialul plastic este ductil și sub care devine fragil. De exemplu. la o deformare de alungire cu o viteză de 0,003 s^{-1}, temperatura critică este de aproximativ 85°C pentru polistiren, 50°C pentru poli(metilmetacrilat) și —100°C pentru poli(carbonat de bisfenol A). Temperaturile de tranziție sticloasă pentru aceste materiale sînt de aprox. 100, 105 și respectiv 145°C.

În sfîrșit, cu cît va fi mai mare componenta de forfecare, în raport de componenta de întindere (alungire), cu atît pare mai probabil ca materialul plastic să se comporte ductil. Fisurarea și ruperea sînt răspunsuri la tensiunea de întindere, în timp ce înmuierea și curgerea sînt răspunsuri la tensiunea de forfecare [252]. Sternstein și colab. au arătat că, chiar atunci cînd solicitarea este suficient de complexă, planele de fisurare și rupere tind să se orienteze exact perpendicular la componenta de întindere maximă. Pe de altă parte, marginile domeniului de înmuiere și curgere s-au găsit că sînt orientate aproximativ de-a lungul planului tensiunilor de forfecate maxime. Adesea, totuși, liniile de curgere nu sînt exact paralele cu planul de forfecare maxim, din cauza influenței solicitărilor care există transversal pe planele de forfecare [253].

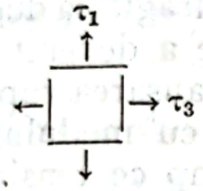
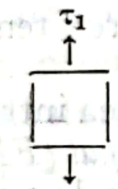
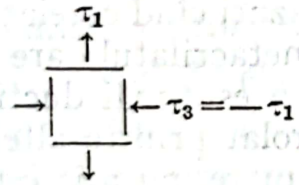
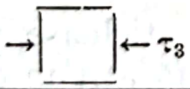
La o temperatură și viteză de deformare date, există pentru fiecare material plastic, un raport critic între tensiunea de forfecare și cea de întindere, deasupra căruia materialul este ductil și sub care materialul este fragil. În tabelul 15.6 sînt redate unele din cele mai des întîlnite configurații ale tensiunilor [253, 254].

Pentru fiecare grup de materiale plastice, se dă valoarea solicitării maxime la forfecare, în raport de solicitarea maximă la întindere. Rapoarte similare pot fi obținute pentru configurații ale solicitării la oricare nivel de complexitate, întrucît solicitările vor fi totdeauna descrise de un set de trei tensiuni principale dispuse de-a lungul a trei axe ortogonale. Valoarea cea mai mare din punct de vedere algebric dintre cele trei solicitări este notată cu τ_1 și cea mai mică cu τ_3. Rezultă că maximul solicitării la întindere este atunci τ_1 și maximul componentei de forfecare este egal cu $(\tau_1 - \tau_3)/_2$. În acest caz, $(\tau_1 - \tau_3)/_2\tau_1$ reprezintă valoarea solicitării maxime la forfecare, raportată la solicitarea maximă la în-

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 15.6

Comportarea ductil-fragilă și configurația tensiunilor pentru cîteva materiale plastice

Configurația tensiunii	$\frac{\tau_1 - \tau_3}{2\tau_1}$	Polimeri ductili la 25°C și o viteză de deformare de 1 min^{-1}	
		Polimeri sticloși (amorfi)	Polimeri cristalini
Tensiunile în jurul crestăturii Izod 	< 1/2	— nitrat de celuloză — propionat de celuloză — policarbonat de bisfenol A — copolimeri clorură de vinil-acetat de vinil	Polietilenă de densitate joasă Copolimeri etilenă-propilenă
Alungire 	1/2	Compușii de sus la care se adaugă: — poli(2,6-dimetil)1,4-fenilen-oxidul — poli(etilentereftalat) — polisulfone	Compușii de sus la care se adaugă: — poliacetali — nylonul — polietilenă de mare densitate — poli (4 metilpentenă—1) — polipropilenă
Forfecare simplă 	1	Aceiași compuși de mai sus la care se adaugă — poli(metilmetacrilatul)	aceeași compuși de mai sus la care se adaugă — poli(etilentereftalatul)
Compresie 	(∞)	Aceiași compuși de mai sus la care se adaugă: — polistirenul — rășini fenolice	Toți compușii de mai sus

tindere. Deși toate materialele plastice sînt capabile să se comporte ductil sau fragil, ele diferă în privința tendinței intrinseci privind comportarea ductilă. Una din cauzele care determină ductilitatea, se explică prin existența mai multor relaxări la temperaturi mai mici decît temperatura mediului ambiant. Este cazul poli(carbonatului de bisfenol A), poli(tetra fluor etilenei), poli(etilenei) liniare și poli (clorurii de vinil) [121,255]. Dimpotrivă, polistirenul și poli(metil metacrilatul) nu manifestă relaxare la temperaturi scăzute, sînt deci polimeri friabili. Unii polimeri cum sînt

Scanned with OKEN Scanner

poli(ciclo hexil metacrilatul) și poli (2,6 dimetil 1,4 fenilenoxidul) fac excepție de la corelațiile stabilite anterior. Așa de exemplu, poli(ciclo-hexa metilmetacrilatul), deși prezintă relaxări importante la temperaturi scăzute, datorate probabil modificărilor conformaționale ale grupei ciclohexil, este fragil (sfărîmicios), la temperatura camerei. Poli(fenilenoxidul) nu prezintă relaxări importante la temperaturi scăzute, și cu toate acestea este ductil la alungiri practicate la temperaturi sub zero grade sau mai scăzute.

Relația între ductilitate și prezența unor micșorări (atenuări) importante ale picurilor la temperaturi scăzute sugerează modificări concomitente ale modulului. Deoarece trecerea de la comportarea fragilă la ductilă presupune faptul că tensiunea necesară pentru înmuiere a devenit mai mică decît cea necesară pentru formarea fisurilor și declanșarea ruperii, s-a presupus că tensiunea de curgere descrește odată cu modulul, la temperatura corespunzătoare micșorării picurilor, în timp ce tensiunea necesară pentru fisurare și rupere rămîne constantă. Lipsesc în același timp argumente experimentale suficiente, privind menținerea tensiunii necesare fisurării și ruperii la nivel relativ constant cu creșterea temperaturii.

Se poate realiza o corelație satisfăcătoare între ductilitatea intrinsecă a materialelor plastice amorfe și *fracția maximă de volum neocupat (FMVN)* care este definită ca diferența între volumul specific al stării de agregare amorfe (sticloase) și cristaline [256]. Astfel, de exemplu poli(etilentereftalatul) și poli(carbonatul de bisfenol A) care au o *FMVN* relativ mare, sînt ductili la întindere la temperatura camerei, în timp ce polistirenul, avînd o *FMVN* relativ mică, devine fragil. Există și cazuri cînd corelația nu mai este satisfăcătoare. De exemplu poli(metil metacrilatul) are o *FMVN* mai mic decît poli(stirenul) și cu toate acestea este mai ductil. S-ar putea conchide că procesul de curgere este controlat printre altele și de gradul de împachetare. Cu cît acesta este mai mare, cu atît este necesară o tensiune mai mare pentru a determina curgerea. Într-adevăr, tensiunea de curgere crește cu gradul de împachetare.

În particular, detensionarea prin încălzire a stării sticloase pînă în apropierea temperaturii de tranziție sticloasă, se reflectă atît în creșterea densității stării sticloase, cît și în creșterea tensiunii de curgere [257].

15.6. RUPEREA MATERIALELOR PLASTICE

Utilizarea materialelor plastice este condiționată în mare măsură de proprietățile lor de rezistență la rupere în stare solidă. Din acest punct de vedere, unul din cele mai mari avantaje practice ale polimerilor,

Scanned with OKEN Scanner

constă în tenacitatea lor intrinsecă, altfel spus, în capacitatea lor de a absorbi cantități mari de energie mecanică, înainte de a se rupe. De reținut însă că polimerii în stare solidă suferă în același timp, o varietate relativă mare de influențe care diminuează proprietățile de rezistență. Printre aceste influențe, notăm ruperile fragile la solicitări mici după un anumit timp, oboseala la solicitări dinamice, oboseala statică sau ruperea la fluaj, fisurarea și corodarea materialelor sub sarcină sau ca urmare a acțiunii mediului ambiant. La acestea se adaugă, în condiții de exploatare, uzura, propagarea controlată a fisurilor și ruperea sub acțiunea directă a unei solicitări [258]. Cunoașterea și apoi diminuarea acestor influențe și procese, constituie dezideratul ingineriei de sinteză, de prelucrare și exploatare a materialelor plastice.

Există două căi de abordare a fenomenului de rupere:

a) analiza microscopică a ruperii, care consideră acest proces ca avînd loc la nivel microscopic. Ruperea în acest caz este rezultatul scindării catenelor și cedarea altor elemente microscopice ale structurii (ex. catene, catene reticulate, catene reticulate și entități micro-cristaline) la o solicitare dată. Pe această cale de studiu a fenomenului ruperii este posibil să se găsească mijloace de îmbunătățire a rezistenței intrinseci a materialelor, prin modificarea chimică convenabilă a polimerilor sau prin modificarea microstructurii;

b) conceptul macroscopic privind ruperea, dimpotrivă consideră polimerii ca fiind un continuu, dispunînd de cîteva proprietăți mecanice (ex. modul de elasticitate, rezistență la curgere etc.). Condițiile pentru rupere sînt evaluate în acest caz, folosind tehnicile mecanicii continuului (care, printre altele, prevede distribuția tensiunii în interiorul unui corp ce manifestă un proces de curgere), combinate cu un criteriu oricare de rupere (de ex. atingerea unei valori critice, a tensiunii). Acest mod de abordare, permite obținerea unor informații utile pentru proiectant, deoarece condițiile pentru rupere sînt exprimate inevitabil în termenii parametrilor de proiectare, cum ar fi tensiunea, modulul de elasticitate etc.

Durata de rezistență a materialelor plastice și ruperea, depind în principal de natura chimică a polimerilor, structura supramoleculară, natura solicitărilor (ex. de scurtă sau lungă durată, mici sau mari, alungire, forfecare sau compresie etc.), temperatura mediului ambiant, istoria proceselor etc.

Scanned with OKEN Scanner

15.6.1. Comportarea tenace și fragilă în polimeri

După cum s-a mai arătat, proprietățile mecanice ale materialelor plastice sînt puternic influențate de temperatură și viteza deformației (fig. 15.79).

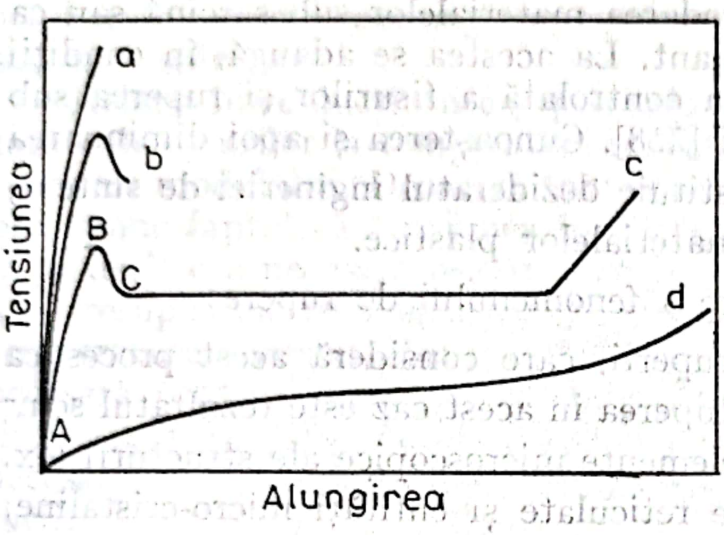


Fig. 15.79. Curbe tensiune-alungire pentru comportarea mecanică specifică a unui polimer solicitat la patru temperaturi diferite:
a — rupere fragilă; *b* — rupere ductilă; *c* — formarea strangulării și etirare la rece; *d* — comportare asemănătoare cauciucului

La temperaturi scăzute, sarcina crește aproximativ liniar cu deformația pînă la ruperea fragilă. La temperaturi mari se observă că limita de elasticitate și sarcina se micșorează brusc înainte de rupere, uneori cu formarea unei strangulări. Acesta este o rupere ductilă, care are loc la deformații mici de 10—20%. La temperaturi și mai mari, în condiții determinate de solicitare, apare fenomenul de rigidizare, strangularea se stabilizează și are loc întinderea la rece. Alungirea în acest caz este foarte mare, putînd atinge peste 1000%. Final, deasupra temperaturii de tranziție, curba tensiune — deformație este caracteristică comportării înalt — elastice.

Trebuie reținut că tranziția fragil — ductilă caracterizează proprietățile metalelor, în timp ce în cazul polimerilor apar patru comportări mecanice specifice și nu două.

Friabilitatea la o temperatură dată, apare pe curba tensiune-deformație cînd tensiunea se micșorează brusc, la deformații relativ mici de circa 20% (se exclude comportarea cauciucului).

Deosebirea între ruperea fragilă și ductilă se poate sesiza prin analiza energiei disipate, în procesul ruperii sau explorînd starea suprafeței de rupere.

Analizînd proprietățile mecanice ale polimerilor, J i n e s c u precizează că ruperea materialelor plastice poate avea un caracter tenace, fragil, vîscoelastic sau vîscos (plastic), depinzînd atît de temperatură, cît și de viteza solicitării și natura polimerului (fig. 15.80) [45].

Scanned with OKEN Scanner

Materialele care la viteze mici de solicitare se rup vîscos, la viteze mari de solicitare se rup vîscoelastic sau chiar fragil. Astfel, dacă la viteza de încărcare de 20 mm/min, are loc o rupere vîscoasă cu deformație de 25—1000%, la o viteză intermediară de încărcare de 200 mm/min, ruperea are caracter vîscoelastic, cu deformații între 5—20%, pentru ca la o încărcare de 1000 mm/min, ruperea să prezinte un caracter fragil, cu deformații de 2—6% [259, 260].

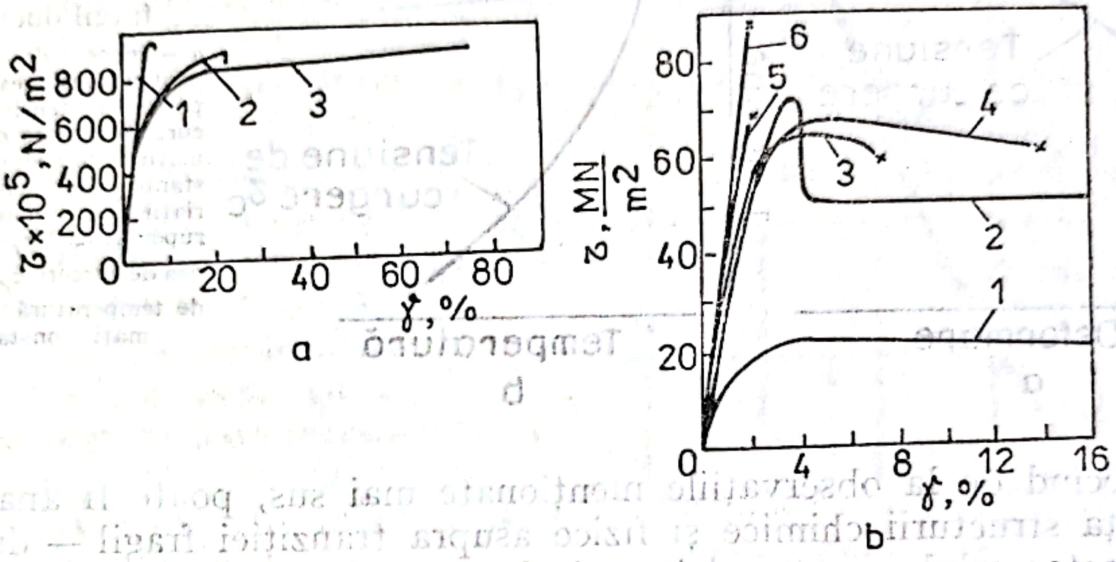


Fig. 15.80. Diagrame tensiune-alungire funcție de condițiile de solicitare și natura polimerului:

a — diagrama tensiune — alungire a unui poli(carbonat) reprezentînd diferite tipuri de rupere;

1 — rupere fragilă; *2* — rupere vîscoelastică; *3* — rupere „vîscoasă" (plastică);

b — curbe tensiune — alungire, marcînd diferite comportări la rupere, funcție de natura polimerului la o voteză de deformare $\dot{\gamma} = 50$ mm/min;

1 — poli(propilenă); *2* — poli(carbonat); *3* — poli(tetrametilentereftalat); *4* — poli(acetal); *5* — poli(metilmetacrilat); *6* — poli(tetrametilentereftalat) armat cu fibre de sticlă.

Ruperea fragilă se caracterizează prin absența deformării plastice chiar la viteze mici de încărcare și este specifică duroplastelor. La rîndul său, ruperea vîscoasă sau plastică se caracterizează prin întinderea puternică a probei înainte de rupere și este proprie termoplastelor.

16.6.2. Factorii care influențează comportarea fragil-ductilă a polimerilor

Se presupune că ruperea fragilă și curgerea plastică (vîscoasă) sînt procese independente, prezentînd curbe caracteristice pentru tensiunea de rupere fragilă τ_f și tensiunea de curgere τ_c funcție de temperatură, la viteza de deformare constantă (fig. 15.81).

Modificînd viteza de deformare, se va produce o deplasare în aceste curbe. În acest mod, este dovedit că oricare proces care poate avea loc la tensiuni mai mici, va fi un proces operator. În aceste condiții, procesul

poate fi de rupere sau de curgere. Rezultă că intersecția curbelor τ_f/τ_c definește tranziția fragil -ductilă și materialul este ductil la oricare temperatură deasupra acestui punct.

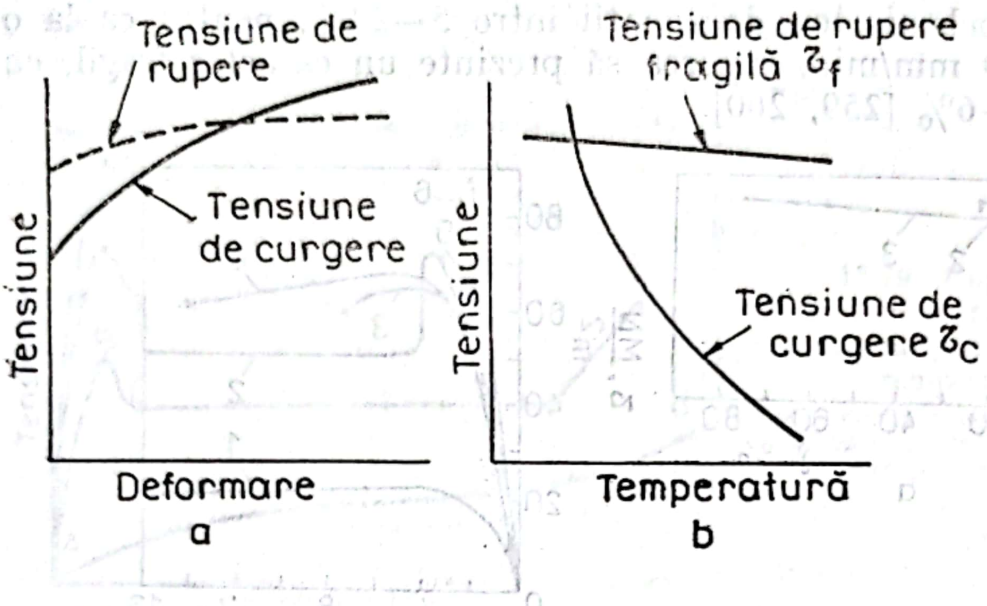


Fig. 15.81. Curbe de tranziție fragil-ductile:
a — curbe de variații pentru tensiunea de rupere și tensiunea de curgere funcție de deformații la temperaturi constante; *b* — curbe de variații pentru tensiunea de rupere fragilă τ_f și tensiunea de curgere τ_c funcție de temperatură la deformații constante.

Plecînd de la observațiile menționate mai sus, poate fi analizată influența structurii chimice și fizice asupra tranziției fragil — ductile, mai exact, modul cum acești factori afectează curba tensiunii de fragilitate și curba tensiunii de curgere.

Tensiunea de fragilitate nu este influențată sensibil de viteza de deformare și de temperatură. Tensiunea de curgere, dimpotrivă, este puternic influentată de viteza de determinare și de temperatură, amplificîndu-se cu creșterea vitezei de deformație și micșorîndu-se cu ridicarea temperaturii (fig. 15.82, *a*). Tranziția fragil — ductilă va fi prin urmare de așteptat să se deplaseze la temperaturi mai mari cu creșterea vitezei de deformare (fig. 15.82, *b*).
Astfel de procese sînt frecvent întîlnite în cazul materialelor plastice. La viteze de deformare mici, proba de polimer este ductilă și se întinde la rece, în timp ce la viteze de deformare ridicate se distruge repede (rupere fragilă).

Atunci cînd se modifică viteza de deformare, apar dificultăți în aprecierea consecințelor. La viteze mici, într-un anumit domeniu de temperaturi, are loc etirarea la rece. În acest caz este posibil ca la viteze mari, căldura care ia naștere să nu fie eliminată suficient de repede în exterior. În aceste condiții rigidizarea este împiedicată și materialul plastic analizat, se comportă ductil. Asistăm la o tranziție izoterm — adiabatică, care nu afectează tensiunile de curgere și prin urmare nici tranziția fragil — ductilă, în schimb provoacă o reducere importantă în energia de rupere, situație care poate avea loc și la încercarea la impact,

Scanned with OKEN Scanner

chiar dacă ruperea fragilă nu a intervenit. Prin urmare, trebuie să acceptăm două viteze critice la care energia de rupere se micșorează brusc, pe măsura creșterii vitezei de deformare. Prima este tranziția izoterm — adiabatică și a doua la viteze de deformare mai mari, tranziția fragil — ductilă. Ar fi de așteptat ca schimbări în temperatura mediului ambiant să nu modifice sensibil poziția punctului de tranziție izoterm — adiabatic, dar să aibă o influență importantă asupra tranziției fragil — ductile. Presupunerile după care, tranziția fragil — ductilă se corelează cu tranziția sticloasă sau cu relaxarea mecanică ori relaxarea la temperaturi mai mici, nu sînt valabile în cazul materialelor plastice. Există, evident, alți factori de care depinde ruperea și printre aceștia, prezența fisurilor și microfisurilor joacă un rol important.

Înainte de a face referiri la rolul fisurilor și microfisurilor în declanșarea ruperii, să subliniem pe scurt rolul masei moleculare, a grupelor laterale de atomi, reticulării, plastifianților și orientării moleculare în tranziția fragil — ductilă.

Masa moleculară, deși nu are un efect direct asupra rezistenței la curgere, micșorează rezistența la rupere fragilă. Rezistenta de rupere la alungirea polimerilor a fost corelată cu masa mole-

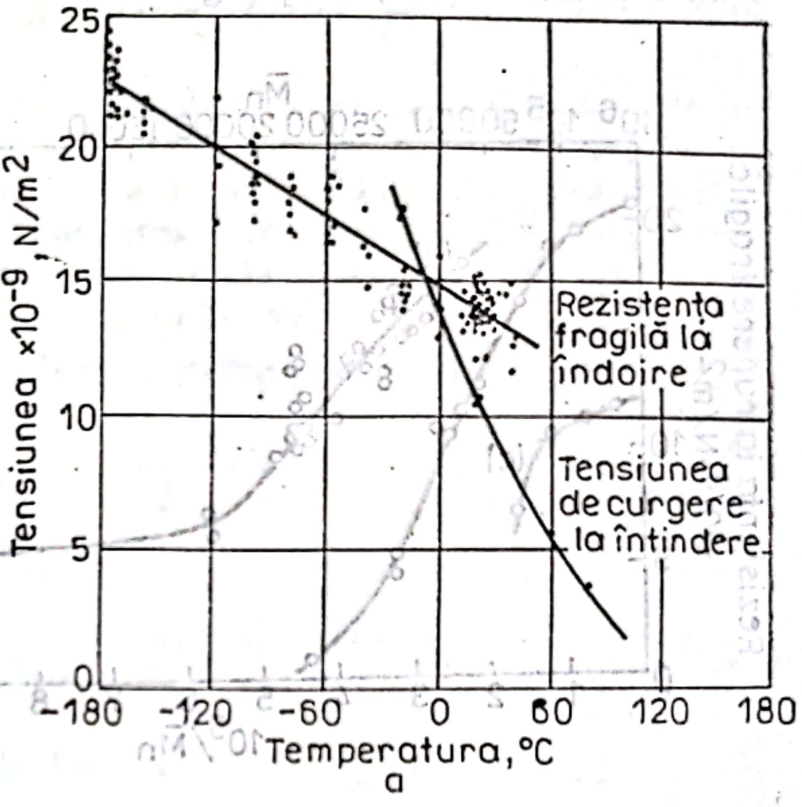


Fig. 15.82. Efectul temperaturii și vitezei de deformare asupra tranziției fragil ductilă poli(metil-metacrilatului):

a — efectul vitezei de deformare asupra tranziției fragile și tensiunii de curgere; *b* — efectul vitezei de deformare asupra tranziției fragil — ductile.

——— viteză mică de deformare; ····· viteză mare de deformare.

cular $\bar{M}_n$ de F l o r y. Ulterior, V i n c e n t a analizat influența masei moleculare medii numerice, $\bar{M}_n$, asupra rezistenței la rupere fragilă a unor polimeri [261, 262] (fig. 15.83).

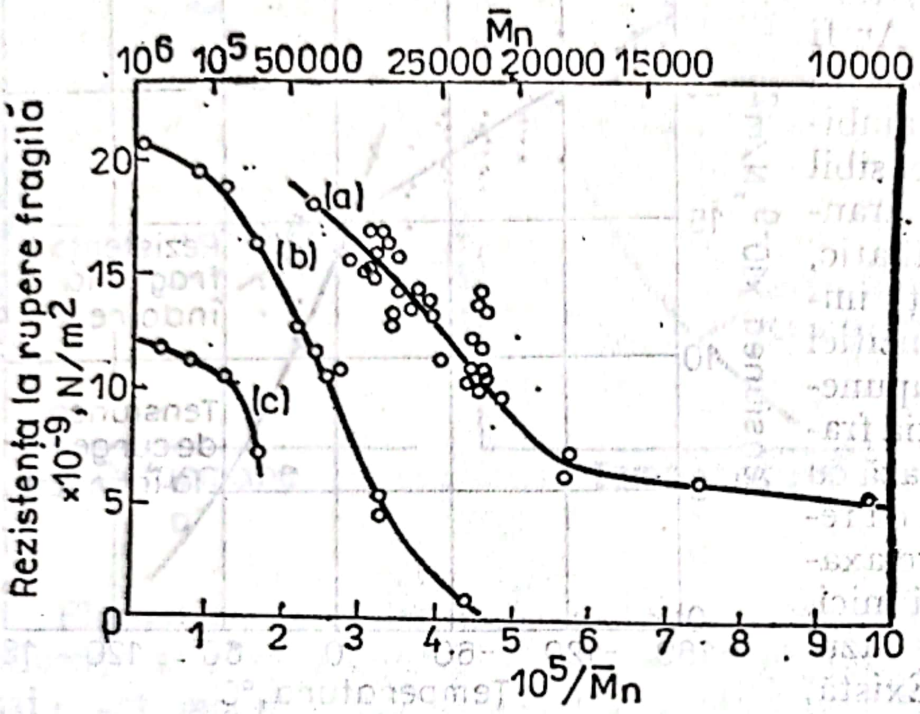


Fig. 15.83. Variația rezistenței la rupere fragilă funcție de M_n pentru: *a* — poli(etilenă); *b* — poli(metacrilat); *c* — poli(stiren).

Trebuie amintit că tensiunile de curgere a unor polietilene pot diferi semnificativ și în funcție de gradul de ramificare (care afectează cristalinitatea), astfel că temperatura tranziției fragil — ductile este o funcție complexă atît de masa moleculară, cît și de conținutul de ramificații.

S-a demonstrat, de asemenea, că grupele laterale rigide măresc atît rezistența la curgere, cît și la rupere fragilă, în timp ce grupele laterale flexibile, au un efect opus [262].

Prin urmare, influența grupelor laterale asupra tranziției fragil — ductile nu poate constitui o regulă generală de apreciere a proprietăților de rezistență la rupere a polimerilor.

Reticularea mărește rezistența la curgere, dar nu influențează, semnificativ rezistența la rupere fragilă. Tranziția fragil — ductilă obișnuit, în acest caz, crește cu temperatura.

Plastifianții pot micșora pronunțat condițiile ruperii fragile deoarece ei reduc tensiunea de curgere mult mai mult decît rezistența la rupere fragilă.

Orientarea moleculară are o influență relativ complexă asupra naturii ruperii, datorită anizotropiei mecanice care ia naștere în masa polimerului. În aceste condiții, atît rezistența la rupere fragilă, cît și rezistența la curgere, depind de direcția de aplicare a tensiunilor. Astfel,

un material plastic orientat uniaxial se va rupe mult mai probabil atunci cînd tensiunea este aplicată perpendicular pe axa de simetrie, în comparație cu un polimer neorientat, la aceeași temperatură și viteză de deformare. Obținerea fibrelor prin „fibrilarea" foliilor etirate se bazează pe aceste proprietăți.

Crestăturile, fisurile și microfisurile sau oricare alte defecte de suprafață, reprezintă zone în care se concentrează tensiunile și în consecință reprezintă puncte de inițiere a ruperii. Parker a demonstrat că efectul crestării, se traduce în realizarea unui sistem de tensiune triaxiale. Restricțiile în contracția unei bare crestate produce tensiunile transversale τ_2 și τ_3, atît în grosimea cît și în lățimea probei [263] (fig. 15.84).

Pe baza *criteriului Tresca*, [264] curgerea plastică are loc atunci cînd

$$\tau_{max} = \frac{\tau_1 - \tau_3}{2} \tag{15.78}$$

Pentru o bară necrestată $\tau_3 = 0$ și

$$\tau_{max} = \frac{\tau_1}{2} \tag{15.79}$$

τ_{max} este tensiunea maximă de forfecare.

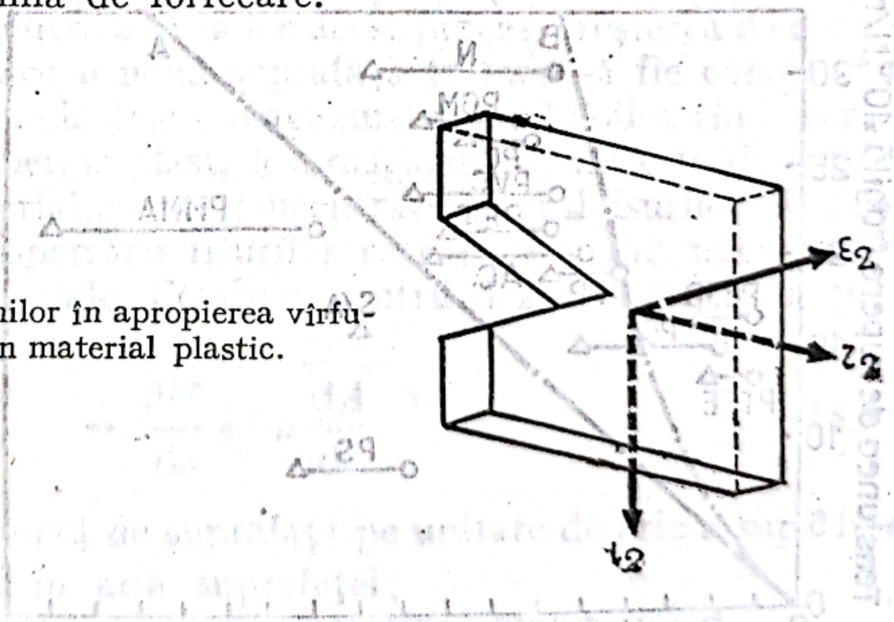


Fig. 15.84. Distribuția tensiunilor în apropierea vîrfului unei crestături, într-un material plastic.

Tensiunea de cuagere este $\tau_c = 2\ \tau_{max}$. Pentru o bară crestată, τ_3, este finit. Parker a arătat că τ_3 poate avea valoarea $2/3\ \tau_c$, adică $4/3\ \tau_{max}$. În acest caz, curgerea va avea loc atunci cînd

$$\tau_{max} = \frac{\tau_1 - \tau_3}{2} = \frac{\tau_1 - \frac{4}{3}\tau_{max}}{2} \tag{15.80}$$

Scanned with OKEN Scanner

sau

$$\tau_1 = \frac{10}{3}\,\tau_{max} \simeq 1{,}7\,\tau_c \qquad (15.81)$$

unde τ_c este tensiunea de curgere.

Pe baza acestor considerente, s-au distins două tipuri de rupere: rupere triaxială la tracțiune, care este fragilă și rupere la forfecare, care este tenace sau ductilă. O crestătură adîncă, amplifică solicitarea triaxială în comparație cu tensiunea de forfecare, accentuînd astfel posibilitatea de rupere fragilă. În acest mod, apare mai clară clasificarea comportării fragil — ductile făcută pentru prima dată de O r o w a n [265]:

1) dacă $\tau_f < \tau_c$ — materialul este fragil;

2) dacă $\tau_c < \tau_f < 3\,\tau_c$ materialul este ductil la încărcare la tracțiune, cînd proba nu este crestată și devine fragil cînd proba este puternic crestată;

3) dacă $\tau_f > 3\,\tau_c$, materialul se comportă în orice situație ductil.

Pe baza rezultatelor experimentale obținute în diferite condiții, V i n c e n t a construit diagrama de corelație $\tau_f - \tau_c$ prezentată în fig. 15.85 [266].

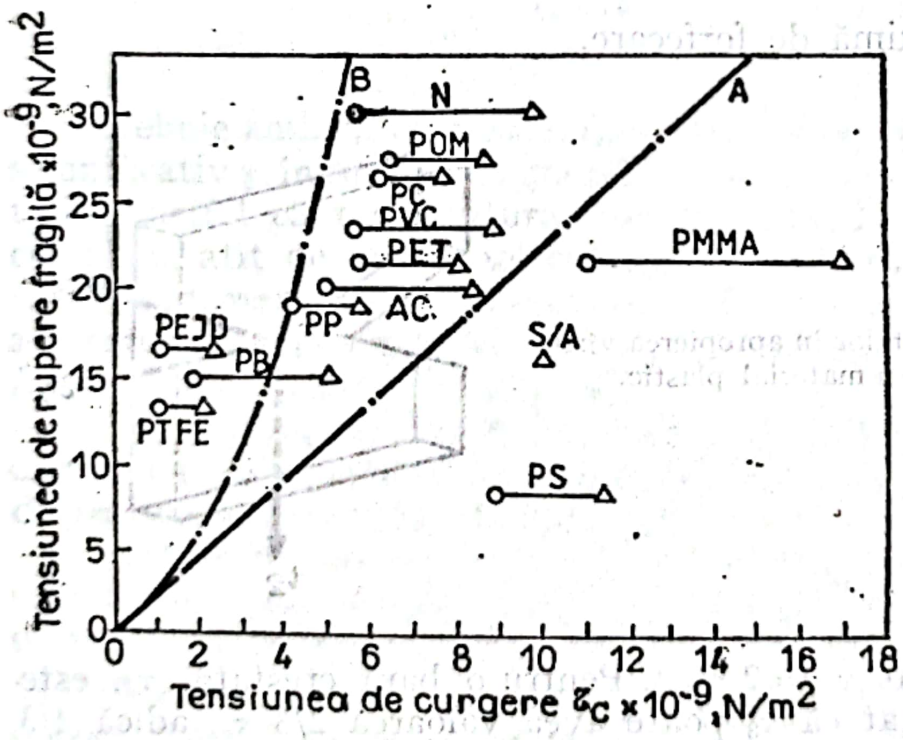


Fig. 15.85. Variația tensiunii de rupere fragilă la aproximativ —180°C, în funcție de valorile tensiunii de curgere la —20°C (Δ) și 20°C (o) pentru diferiți polimeri.

PMMA — poli(metilmetacrilat); PVC — poli(clorură de vinil); PS — poli(stiren); PET — poli(etilen tereftalat); S/A — copolimer stiren — acrilonitril; AC — acetat de celuloză; N — nylon 6,6; PP — poli(propilenă); POM — poli(oximetilenă); PEJD — poli(etilenă) de joasă densitate; PC — poli(carbonat); PTFE — poli(tetrafloretenă); PB — poli(butenă — 1).

În această diagramă, termenul τ_c definește tensiunea de curgere la o încercare de întindere cu o viteză de deformare de aprox. 50% pe minut. Pentru polimerii care sînt fragili la solicitare, τ_c reprezintă tensiunea de curgere în compresie uniaxială, τ_f este rezistența la rupere, măsurată la îndoire, cu o viteză de deformare de 18 min^{-1} la —180°C.

Scanned with OKEN Scanner

Tensiunea de curgere s-a măsurat la + 20°C și — 20°C, în ideea că valorile la — 20°C vor da indicații asupra comportării la impact la + 20°C, adică micșorarea temperaturii cu 40°C se presupune că ar fi echivalentul creșterii vitezei de deformare cu un factor de aproximativ 10.

În fig. 15.85, cercurile reprezintă τ_f și τ_c la + 20°C, iar triunghiurile, τ_f și τ_c la — 20°C. La dreapta liniei A se găsesc materialele plastice fragile, în timp ce la stînga — materialele ductile. Linia B desparte la dreapta domeniul materialelor plastice fragile cînd acestea erau crestate, de cele din partea stîngă, care sînt ductile, chiar cînd încercarea se face pe materiale plastice crestate.

Diagrama $\tau_f - \tau_c$ permite orientarea specialistului la elaborarea condițiilor de sinteză sau modificare a polimerilor, în vederea obținerii unor rezultate optime în condițiile exploatării.

15.6.3. Ruperea fragilă a materialelor plastice

Ruperea fragilă a polimerilor a fost examinată pe baza teoriei ruperii materialelor, elaborată de Griffith [267, 268]. În termenii acestei teorii, se consideră mai întîi, că ruperea produce o nouă suprafață și se presupune că pentru a avea loc acest proces, creșterea de energie necesară pentru a produce o nouă suprafață trebuie să fie compensată prin descreșterea energiei elastice înmagazinate. În al doilea rînd, Griffith a considerat că energia elastică înmagazinată, nu este distribuită uniform în proba de material, ci este concentrată în jurul fisurilor. Ruperea are loc ca urmare o dispersării fisurilor care provin din microfisurile inițiale existente în materiale. Condiția pentru dezvoltarea fiurii cu o cantitate dc este:

$$-\frac{dU}{dc} = u\frac{dA}{dc} \tag{15.82}$$

unde: u este energia liberă de suprafață pe unitate de arie a suprafeței

dA — creșterea în aria suprafeței;

dU — modificarea în energia elastică înmagazinată.

Utilizînd simplificările lui Inglis pentru o foaie metalică perforată de o fisură cu formă eliptică, tensionată la unghiuri drepte față de axa cea mai mare a fisurii, Griffith stabilește rezistența la tracțiune a materialului în funcție de lungimea $2c$ a fisurii:

$$\tau_t = \left(\frac{2uE}{\pi c}\right)^{1/2} \tag{15.83}$$

Scanned with OKEN Scanner

unde: τ_t este rezistența la tracțiune;
E — modulul lui Young.

S-a presupus că energia liberă de suprafață poate să includă un termen care provine din lucrul de deformare plastică, localizat la deformarea metalelor în apropierea suprafeței de propagare a fisurii și care în realitate este mult mai mare, decît energia de suprafață. Andrews a sugerat că valoarea măsurată în ruperea fragilă a polimerilor ar putea fi descrisă de un termen Γ, denumit „parametru de lucru superficial", pentru a face distincția între acesta și energia superficială reală [269].

Berry consideră că nivelul ridicat al energiei superficiale provine din lucrul mecanic consumat pentru alinierea catnelor moleculare înaintea fisurării, așa încît, pe suprafața de rupere se dispune o rețea de material polimeric puternic orientată [269].

Ulterior, Berry a demonstrat influența masei moleculare asupra parametrului de energie superficială a poli(metilmetacrilatului) stabilind o dependență liniară a energiei superficiale la rupere de inversul masei moleculare [270].

Pe baza rezultatelor obținute, Berry propune următoarea relație pentru parametrul energiei superficiale:

$$u = A' - B'/\overline{M}_v$$

unde: A', B' sînt constante; $\overline{M}_v$ — masa moleculară medie vîscozimetrică. Această relație include deformația plastică a materialului în regiunea vîrfului fisurii și satisface corespunzător rezultatele experimentale. S-a calculat că grosimea microfisurilor în apropierea regiunii de rupere este de aprox. $5-6 \rightarrow 10^2$ Å și corespunzător, masa moleculară a catenelor de poli(metilmetacrilat), alungite total pe suprafața microfisurii ar putea avea valoarea de aprox. 2×10^5. Catenele cu cea mai mică lungime care contribuie esențial la valoarea energiei de suprafață, vor avea capetele în zona care mărginește regiunea de curgere, pe părțile opuse planului de rupere.

Teoria macroscopică a ruperii operează cu doi termeni: energia critică pentru tensiunea de fisurare și „curgerea intrinsecă". Energia critică apare în condițiile inițierii procesului de rupere și reprezintă o mărime care, în contextul teoriei sus-menționate, nu poate fi dedusă prin calcul, ci se stabilește experimental [271]. Cel de-al doilea termen „curgerea intrinsecă" implică, în ansamblul teoriei macroscopice a ruperii, valori mici pentru oboseală în polimeri și pentru tensiunea necesară microfisurării, motiv pentru care acest termen nu poate fi utilizat la solicitări mari, cum ar fi tensiunea de rupere. Parametrii de energie critică la fisurare și „curgere intrinsecă" trebuie, evident, să reflecte structura microscopică și moleculară a materialelor plastice.

Scanned with OKEN Scanner

În teoria lui Griffith, energia critică este exprimată ca energie de suprafață, care este consecința cîmpului de forțe inter — și intramoleculare în masa unui solid. În același mod, vîscozitatea intrinsecă de curgere, poate corespunde la unele caracteristici microstructurale, cum ar fi limita de separație a sferulitelor, sau poate fi rezultatul unui proces molecular de curgere care precede ruperea (ex. formarea microfisurilor etc.). Rezultă că orice încercare de a explica sau prevedea acești doi parametri din teoria continuului, trebuie precedată de studiul ruperii ca proces macroscopic și molecular.

Final, ruperea are loc prin scindarea legăturilor interatomice (ruperea legăturilor de covalență) sau atunci cînd are loc alunecarea, prin ruperea legăturilor van der Waals. În polimerii reticulați sau microcristalini predomină ruperea catenelor principale; în alte cazuri se manifestă un proces de alunecare mai ales cînd apar fisuri, urmare a agresiunii mediului ambiant. Ruperea legăturilor covalente a fost dovedită prin analiza de rezonanță electrică de spin, elaborîndu-se pe această bază modelul cinetic al ruperii moleculare [272].

Atît teoria cinetică (moleculară), cît și teoria continuului (macroscopică) conțin neomogenități, ultima în termeni de „curgere intrinsecă", prima accentuînd asupra dezvoltării fisurilor (și probabil coalescența mai multor microfisuri) ca fiind dominantă în procesul de rupere [273].

În sfîrșit, corelarea proprietăților de rupere cu microstructura fizică (textura), reprezintă o problemă de mare importanță și, în genere, dificilă de rezolvat pentru că există o varietate largă de microstructuri-materiale plastice ranforsate cu fibre sau diferite particule anorganice sau organice, amestecuri heterofazice, materiale plastice reticulate, cristaline, cristalin-amorfe sau amorfe. Toate aceste texturi reclamă tratări particulare în concordanță cu teoriile acceptate pentru explicarea proceselor de rupere.

BIBLIOTECA JUDEȚEANĂ
„GH ASACHI"
IAȘI

BIBLIOGRAFIE

1. BILLMAYER, F. W. Jr. *Textbook of Polymer Science*, John Wiley Sons. N Y. 1971, p. 9.
2. DEANIN, R. D, *Polymer Structure*, Cahier's Books, Boston, 1972, p 102.
3. WUNDERLICH, B., *Macromolecular Physics. Crystal Structure Morphology. Defects*, vol. I, Academic Press, N. Y. 1973.
4. WARD, I. .M, *Mechanical Properties of Solid Polymers*, Wiley, N. Y , 1971
5. FELDMAN, D. și RUSU, M., *Tehnologii de prelucrare a polimerilor. Partea I. Prelucrarea maselor plastice*, Inst. Politehnic Iași, Uz intern, 1977, p 25.

Scanned with OKEN Scanner

6. SEMLYEN, J. A. și WRIGHT, P. V., Polymer, **10**, 1969, p. 543.
7. OROFINO, T. A., J. Chem Phys., **45**, 1966, p. 4310.
8. BROWN, J. F. Jr., SLUSARGZUK, G. M. J., J. Amer. Chem. Soc., **87**, 1965, p. 931.
9. FLORY, P. J. și SEMLYEN, J. A., J. Amer. Chem. Soc., **88**, 1966, p. 3209.
10. KRIGBAUM, W. R. și GODWIN, R. W., J. Chem. Phys., **43** 1965, p. 4523.
11. YEH, G. S. Y. și GEIL, P. H., J. Macromolecular Sci., Phys. **B1**, 1967, p. 235.
12. SCHOON, T. G. F. și TECHMANN, O. Kolloid — Z. Z. Polymer. **197**, 1964, p. 35.
13. YEH, G. S. Y. și GEIL, P. H., J. Macromolecular Sci. Phys **B-1**, 1967, p. 251.
14. FRANK, F. C., KELLER, A. și O'CONNOR, A., J. Polymer, Sci., **B**, 5 1967, p. 711.
15. KARGIN, V. A., Pure Appl. Chem., **12**, 1966, p. 35.
16. MARVIN, R. S., *Proceedings of the Second International Congress of Reology*, Butterworth, London, 1954.
17. MARVIN, R. S. și OSER, H., J. Res. Nat. Bur. Stand. B 66, 1962, p. 171.
18. BERNHARDT, E. C., *Processing of Thermoplastic materials*, Reinhold, London, 1965.
19. GEIL, P. H., *Polymer Single Crystals*, Interscience. Publisher, N. Y. 1963.
20. MEARES, P., *Polymers: Structure and Bulk Properties*, Van Norstrand, London, 1965.
21. PRICE, F. P., J. Polymer Sci., 42, 1960, p. 49.
22. LAURITZEN, J. J. și HOFFMAN, J. D., J. Research Nat. Bur. Standards. **A 64** 1960, p. 73.
23. KEITH, H. D., *Cristallization of long-chain polymers*, In: Physics and Chemistry of the Organic Solid State, vol. 1, cap. 8 (Ed. Foy D., Labes M. M., Weissberger A, N. Y. Interscience Publishers 1963).
24. MILLER, R. L. și NIELSEN, L. E., *Crystallographic Data for Various Polymers III* In: Polymer Single Cristals, Ed. Geil P. H., Interscience Publ. N. Y., 1968, p. 513
25. KELLER, A., Rep. Progr. Phys. **31**, 1968, p. 623.
26. JENKINS, A. D., *Polymer Science*, vol. 1. North Holland, Amsterdam, 197 2 p. 696.
27. KEYZERS, A. E. M., VAN AORTSEN, J. J. și PRINS, W., J. Amer. Chem. Soc., **90**, 1968, p. 3107.
28. SCHMEIDER, K. și WOLF, K., Kolloidzeitschrift, **134**, 1953, p. 149.
29. NIELSEN, L. E., *Mechanical Properties of Polymers*, Reinhold, N. Y., 1960.
30. THOMPSON, A. B. și WOODS, D. W., Trans. Faraday Soc., **52**, 1956, p. 1383.
31. HEIJBOER, J., *Physics of Non — Cristalline Solids*, North Holland, Amsterdam, 1965, p. 231.
32. SINNOT, K. M., J. Polymer Sci., 42, 1960, p. 3.
33. POWLES, J. G., HUNT, B. I. și SANDIFORD, D. J. H., Polymer, **5**, 1964, p. 505.
34. DEUTSCH, K., HOFF, E. A. W. și REDDISCH, W., J. Polymer Sci., **13**, 1954, p. 365.
35. SAUER, J. A., J Polymer Sci., **C 32**, 1970, p. 69.
36. JANACEK, Y., și FERRY, J. D., J. Macromol. Sci., **B 5**, 1971, p. 219.
37. KOLARIK, J. și JANACEK, J., J. Polymer Sci., A 2, **10**, 1972, p. 11.
38. MACKNIGHT, W. J. și TETREAULT, J., Polymer Sci. **C 35**, 1971, p. 117.
39. MORGAN, R. J., NIELSEN, L. E. și BUCHDAHL, R., J. Appl. Phys., **42**, 1971, p. 4653.
40. WETTON, R. E., FIELDING — RUSSELL, G. S. și FULCHER, K. U., J. Polymer Sci., **C 30**, 1970, p. 219.
41. WILLIAMS, G. și WATTS, D. C., Trans Faraday Soc., **67**, 1971, p. 1971.
42. WRASIDLO, W., Macromol., 4, 1971, p. 642.
43. GORDON, G. A., J. Polymer Sci., **A 9**, 1971, p. 1693.
44. BOLTZMANN, L., Pogg. Ann. Phys. u Chem., 7, 1976, p. 624.

Scanned with OKEN Scanner

45. JINESCU, V. I., *Proprietățile fizice și termomecanica materialelor plastice*, vol. II, Ed. Tehnică, Buc. 1979.
46. VAICUM, A., *Studiul reologic al corpurilor solide*, Ed. Acad. R.S.R., Buc., 1978.
47. BUCHDAHL, R., și NIELSEN, J., Appl. Phys., 22, 1951, p. 1344.
48. McCRUM, N. G. și MORRIS, E. L., Proc. Roy. Soc., **A 281**, 1964, p. 258.
49. FERRY, J. D., *Viscoelastic Properties of Polymers*, Cap. 11, J. Wiley, N. Y., 1961.
50. TOBOLSKY, A. V., *Properties and Structures of Polymers*, J. Wiley, N. Y., 1960.
51. ISHAI, O., J. Appl. Polymer Sci., **11**, 1967, p. 1863.
52. MOORE, R. S. și GIENIEWSKI, C., Macromolecules, 1, 1968, p. 540.
53. NIELSEN, L. E., J. Appl. Polymer Sci., **13**, 1969, p. 1800.
54. NIELSEN, L. E., Trans Soc. Rheol. **13**, 1960, p. 141
55. REID, D. R., Rheol. Acta, **1**, 1961, p. 603.
56. NIELSEN, L. D., *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, vol. I, Marcel Dekker. Inc. N. Y., 1974, p. 92.
57. PASSAGLIA, E. și KOPPEHELE, H. P., J. Polymer Sci., **33**, 1958, p. 281.
58. MEREDITH, R. și HSU, B. , J. Polymer Sci., **61**, 1962, p. 253.
59. BECKER, G. W. și RADEMACHER, H. J., J. Polymer Sci., **58**, 1962, p. 621.
60. BECKER, G. W., Kolloid Zeit., **175**, 1961, p. 99.
61. DeVRIES, K. L. și BACKMAN, D. K., J. Polymer Sci., **B 9**, 1971, p. 717.
62. ENDERES, D. H., J. Macromolecular Sci., **B 4**, 1970, p. 635.
63. TURNER, S., British. Plast., 37, 1964, p. 682.
64. RUDD, R. F., J. Polymer Sci., B 1, 1963, p. 1.
65. MENGES, G. și SCHMIDT, H. Kunststoffe **57**, 1967, p. 885.
66. DREXLER, L. H., J. Appl. Polymer Sci., **14**, 1970, p. 1857.
67. BERRY, G. C. și FOX, T. G., Adv. in Polymer. Sci., **5**, 1968, p. 261.
68. NIELSEN, L. E. și BUCHDAHL, R., Colloid Sci. 5, 1950, p. 282.
69. KENYON, A. S. și NIELSEN, L. E., J. Macromolecular Sci., **A 3**, 1969, p. 275.
70. DAMMONT, F. R. și KWEI, T. K., J. Polymer Sci., **A 2**, 1967, p. 761.
71. NIELSEN, L. E., BUCHDAHL, R. și LEVREAULT, R., J. Appl. Phys., 21, 1950, p. 607.
72. JACKSON, W. J. Jr. și CALDWELL, J. R., Adv. Chem. Series, **48**, 1965, p. 185.
73. SABIA, R. și EIRICH, F. R., J. Polymer Sci., A 1, 1963, p. 2511.
74. DARLINGTON, M. W. și SAUNDERS, D. W., J. Macomol. Sci., **B 5**, 1971, p. 207.
75. POMEROY, C. D., British J. Appl. Phys. 12, 1961, p. 3.
76. BONNIN, N. J., DUNN, C. M. R. și TURNER, S., Plastic Polymers, **37**, 1969, p. 517
77. McCRACKIN, F. D. și BERSCH, C. F., S.P.E. J. **15**, 1959, p. 791.
78. WILLIAMS, M. L. LANDEL, R. F. și FERRY, J. D., J. Amer. Chem. Soc., **77**, 1955, p. 3701.
79. RUSCH, K. C., J. Macromol. Sci., **B 2**, 1968, p. 179.
80. KOVACS, A., J. Polymer Sci., **30**, 1958, p. 131.
81. DOOLITTLE, A. K., J. Appl. Physics, 22, 1951, p. 1471.
82. VINOGRADOV, G. V. și MALKIN, A. Ya., *Rheology of Polymers*, Mir Publisherr, Moscow, 1980, p. 106, 123.
83. BUECHE, F., J. Chem. Phys., **21**, 1953, p. 1850.
84. STAVERMAN, A. J. și SCHWARZL, F., *Die Physik der Hochpolymeren*, Springer — Verlag, Berlin, 1956.
85. LEE, E. H., *Proceedings of the First Symposium on Naval Structural Mechanics*, London, Pergamon Press, Oxford, 1960, p. 456.
86. FERRY, J .D., *Viscoelastic Properties of Polymers*, Wiley, N. Y., Second Ed. 1970.
87. FAUCHER, J. A., Trans. Soc. Rheol. **3**, 1959, p. 81.
88. ONOGI, S., ASADA, T., FUKUI, Y. și FUJISAWA, T., J. Polymer Sci., A 2, **5**, 1967, p. 1067.

Scanned with OKEN Scanner

212. ALLISON, S. W. și WARD, I. M., Brit. J. Appl. Phys., 18, 1967, p. 1151.
213. VINCENT, P. I., Polymer, 1, 1960, p. 7.
214. BROWN, N. și WARD, I. M., J. Polymer Sci., A 2, 6, 1968, p. 607.
215. WARD, I. M., *Mechanical Properties of Solid Polymers*, J. Wiley, N. Y., 1971, p. 275.
216. AINBINDER, S. B., LAKA, M. G. și MAIORS, I. Y., Mekhanika & Polimerov, 1, 1965, p. 65.
217. PAE, K. D., MEARS, D. R. și SAUER, J. A., J. Polymer Sci., B 6, 1968, p. 713.
218. BIGLIONE, G., BAER, E. și RADCLIFFE, S. V., In: *Mechanical Properites of Solid Polymers*, Wile., N. Y., 1971, p. 314.
219. RABINOWITZ, S., WARD, I M. și PARRY, J. S. C., J. Mater. Sci, 5, 1970, p. 29.
220. LANGFORD, G., WHITHEY, W., și ANDREWS, R. D., In: *Mechanical Properties of Solid Polymers*, Wiley N. Y., 1971, p. 315.
221. REE, T. și EYRING, H., J. Appl. Phys., 26, 1955, p. 793.
222. ROETLING, J. A., Polymer, 6, 1965, p. 311.
223. BAUWENS — CROWET, C. și HOMÈS, G. A., Appl. Matls. Res., 3, 1964, p. 1.
224. ROBERTSON, R. E. , Appl. Polymer Symp. 7, 1968, p. 201.
225. ROBERTSON, R. E. J. Appl. Polymer Sci., 7, 1963, p. 443.
226. WHITNEY, W. și ANDREWS, R. D., J. Polymer Sci., C 16, 1967, p. 2981.
227. MILLER, A. A., J. Polymer Sci., A 2, 1964, p. 1095.
228. O'REILLY, J. M. și KARASZ, F. E. și BAIR, H. E., J. Polymer Sci., C 6, 1964, p. 109.
229. GILMAN, J. J., Comment on Solid State, 1, 1968, p. 122.
230. ISHAI, O., J. Appl. Polymer Sci., 11, 1967, p. 963.
231. ISHAI, O., J. Appl. Polymer Sci., 11, 1967, p. 1863.
232. ENDER, D. H. și ANDREWS, R. D., J. Appl. Phys. 36, 1965, p. 3057.
233. ENDER, D. H., J. Appl. Physics 39, 1968, p. 4877
234. CONDON, E. U., Amer. J. Phys., 22, 1954, p. 43.
235. GIBBS, J. H. și DiMARZIO, E. A., J. Chem. Phys. 28, 1958, p. 373.
236. ODA, T., SAKAGUCHI, N. și KAWAI, H., Kobunshi Kagaku, 25, 1968, p. 588.
237. CRYSTAL, R. G. și HANSEN, D.C, J. Polymer Sci. A 2, 6, 1968, p. 981.
238. NAKAFUKU, C., MINATO, K. și TAKEMURA, T., Jap. J. Appl. Phys., 7, 1968, p. 1155.
239. O'LEARY, K. și GEIL, P. H., J. Macromol. Sci., Phys., 2, 1968, p. 261.
240. KEITH, H. D., PADDEN, F. Jr. și VADIMSKY, R. G., J. Polymer Sci., A 2, 4, 1966, p. 267.
241. KELLER, A., Rep. Progr. Phys. 31, part. 2, 1968, p. 623.
242. SETO, T., HARA, T. și TANAKA, K., Jap. J. Appl. Phys., 7, 1968, p. 31.
243. KIHO, H., PETERLIN, A. și GEIL, P. H., J. Appl. Phys. 35, 1964, p. 1599.
244. HANSEN, D. și RUSNOK, J. A., J. Appl. Phys., 36, 1965, p. 332.
245. HAY, I. L. și KELLER, A., Kolloid Z. Z. Polymer, 204, 1965, p. 43.
246. PREDECKI, P. și STATTON, W. O., Appl. Polymer Symp., 6, 1967, p. 165.
247. KELLER, A. și PRIEST, D. J., J. Macromol. Sci., Phys., 2, 1968, p. 479.
248. PETERSON, J. M., J. Appl. Phys., 39, 1968, p. 4920.
249. TURNER, S. și JONES, A., J. Polymer Sci., C 2, 1962, p. S 53.
250. PETERLIN, A., J. Polymer Sci., C 18, 1967, p. 123.
251. PETERLIN, A., Kolloid, Z. Z. Polyme., 233, 1969, p. 857.
252. STERNSTEIN, S. S., ONGHIN, L. și SILVELMAN, A., J. Appl. Polymer Symp., 7, 1968, p. 175.
253. KAMBOUR, R. P. și ROBERTSON, R. E., In: *Polymer Science A Material Science Handbook*, vol. I, ed. Jenkins, North Holland, N. Y., Amsterdam, 1972, p. 775.
254. BOWDEN, P. B. și JYKES, J. A., Nature, 221, 1969, p. 462.

Scanned with OKEN Scanner